

MESSUNG DER P-V-T - DATEN VON
FLUIDEM SCHWEFEL UND SELEN
BIS ZU 1400°C UND 1500 BAR

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

ROBERT FISCHER
aus Schweinfurt/Main

Marburg/Lahn 1978

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

MESSUNG DER P-V-T - DATEN VON
FLUIDEM SCHWEFEL UND SELEN
BIS ZU 1400°C UND 1500 BAR

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

ROBERT FISCHER
aus Schweinfurt/Main

Marburg/Lahn 1978

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg



Vom Fachbereich Physikalische Chemie der Philipps-Universität
Marburg / Lahn als Dissertation angenommen am 5. Mai 1978

Tag der mündlichen Prüfung am 12. Mai 1978

Berichterstatter: Prof. Dr. F. Hensel

Mitberichterstatter: Prof. Dr. W. Heitz

INHALTSVERZEICHNIS

	ZUSAMMENFASSUNG	1
1.	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	2
2.	MESSPRINZIP	6
3.	APPARATUR	9
3.1.	Meßzelle	12
3.2.	Heizungen und thermische Isolation	14
3.3.	Balgteil	16
3.4.	Autoklav	20
3.4.1.	Hochdruckdurchführungen des Autoklaven	22
3.5.	Induktive Anzeige	23
4.	MESSVERFAHREN	25
4.1.	Verwendete Substanzen	25
4.2.	Vorbereitung der Messung und Füllung der Zelle	25
4.3.	Ablauf einer Messung	28
4.4.	Auswertung der Meßergebnisse	29
4.5.	Grenze des Meßbereichs	33
5.	DARSTELLUNG DER MESSERGEBNISSE UND VERGLEICH MIT ANDEREN AUTOREN	34
5.1.	Schwefel	35
5.1.1.	Isobaren	35
5.1.2.	Isothermen	36
5.1.3.	Isochoren	37

5.2.	Selen	39
5.2.1.	Isobaren	39
5.2.2.	Isothermen	40
5.2.3.	Isochoren	41
5.3.	Vergleich mit anderen Autoren	42
	Tabellen der Meßergebnisse	44
6.	FEHLERDISKUSSION	57
7.	DISKUSSION	61
7.1.	Aus p-V-T - Daten abgeleitete Größen des Schwefels und ihr Verhalten in der Nähe des kritischen Punktes	61
7.2.	p-V-T - Daten des Schwefels	68
7.3.	Selen	78
	LITERATURVERZEICHNIS	85
	VERZEICHNIS DER LIEFERFIRMEN	89

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Messung von P-V-T - Daten von Schwefel und Selen bis zu überkritischen Bedingungen wurde eine neue Hochdruck-Hochtemperatur-Apparatur entwickelt.

Für die Drucke bis 1500 bar wurde ein Autoklav mit Innenheizung gebaut, in den Meßzellen eingebaut wurden, die im Hochtemperaturteil für Temperaturen bis 1400°C aus Quarz bestanden. Der Autoklav wurde mit reinem komprimiertem Argon gefüllt, dessen Druck dem Druck vom Schwefel oder Selen im Inneren der Meßzelle die Waage hält. Beim Aufheizen der Meßzelle wurde die durch die thermische Ausdehnung der Meßsubstanz bedingte Volumenänderung vom Schwefel oder Selen gemessen.

Für Schwefel wurde der gesamte Zustandsbereich von 140°C bis zu überkritischen Temperaturen von 1200°C bei Drucken bis 1000bar gemessen. Es wurde dabei ein Dichtebereich von $1,9 \text{ g/cm}^3$ bis $0,1 \text{ g/cm}^3$ erfaßt. Die Prüfung der kritischen Exponenten zeigte, daß Schwefel ähnlich wie alle nichtleitenden Flüssigkeiten durch das Gittergas-Modell richtig beschrieben wird.

Die P-V-T - Daten des Selens wurden vom Schmelzpunkt bei 220°C bis zu Temperaturen von 1400°C bei Drucken bis teilweise 1500bar gemessen. Es wurde ein Dichtebereich von 4 g/cm^3 bis $2,9 \text{ g/cm}^3$ erfaßt. Bei Temperaturen oberhalb 1000°C und Drucken über 400bar deuten die P-V-T - Daten von Selen auf eine Erhöhung der Koordinationszahl hin.

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die fünf Elemente der sechsten Hauptgruppe des Periodensystems zeigen bezüglich ihrer molekularen und kristallinen Strukturen eine sehr große Variation, reichend vom zweiatomigen Sauerstoffmolekül bis zum metallischen Polonium, das im Kristall die Koordinationszahl sechs hat. Die zwischen diesen Extremen stehenden Elemente Schwefel und Selen zeichnen sich durch eine große Zahl von allotropen festen Formen aus. So wurden z.B. für Schwefel im Druckbereich bis zu 100kbar und im Temperaturbereich bis 500°C neben der bei Normalbedingungen stabilen orthorhombischen Form 11 kristalline Phasen zusätzlich gefunden. (7)

Ein ähnliches komplexes Verhalten bezüglich ihrer molekularen Zusammensetzung zeigen auch der flüssige Schwefel und das flüssige Selen. In beiden sind Spezies unterschiedlicher Größe und Form nachgewiesen worden. (61) (62)

Schwefel schmilzt bei 116°C. Die entstehende Flüssigkeit zeigt beim weiteren Erhitzen bei 159°C einen steilen Anstieg der Viskosität (8) um einen Faktor von ungefähr 10 000. Danach nimmt die Viskosität wieder ab, bis beim Siedepunkt von 445°C wieder eine dünnflüssige Schmelze vorliegt. Modelle für das Verhalten des Schwefels in diesem Temperaturbereich (9) (13) gehen davon aus, daß bei der Übergangstemperatur von 159°C eine Polymerisation eines Teils der S_8 - Ringe zu langen unverzweigten Ketten stattfindet. Messungen der Elektronenspinresonanz (49) im flüssigen Schwefel bis 700°C zeigen, daß es sich dabei um lange Biradikalketten handelt. Bei höheren Temperaturen nimmt die Radikalkonzentration zu, während die Kettenlänge abnimmt. Zusätzlich zeigen Rechnungen (53) und Messungen (48) die Anwesenheit von Ringen verschiedener Größe in der Schmelze.

Beim Übergang in die Dampfphase niedriger Dichte ist es von Interesse, wie sich dabei die Zusammensetzung ändert. Schwefeldampf ist wie die Flüssigkeit sehr komplex zusammengesetzt. Bei Temperaturen bis 400°C konnten massenspektrometrisch die Moleküle von S_1 bis S_8 (50) (56)

nachgewiesen worden. Von Rau et al. (40) wurden aus Messungen der Dichten des Schwefeldampfes Aussagen über die Zusammensetzung des Dampfes bis 1000°C bei Sättigungsdruck gewonnen. Über die Zusammensetzung der Flüssigkeit bei hohen Temperaturen oder der verdichteten überkritischen Phase ist dagegen kaum etwas bekannt.

Erste Hinweise konnten aus neueren optischen Untersuchungen am fluiden Schwefel bei unter- und überkritischen Bedingungen erhalten werden (42). Dabei zeigte sich, daß die Moleküle wie S_3 und S_4 bei hohen Temperaturen und hohen Dichten neben dem cyclo- S_8 das Spektrum beherrschen, d.h., daß auch bei überkritischen Temperaturen von 1200°C diese Spezies noch in größerer Konzentration vorhanden sind. Die Messungen der p-V-T - Daten geben die Möglichkeit durch Vergleich der Meßdaten mit thermodynamischen Berechnungen weitere Informationen über die Zusammensetzung des Schwefels zu erhalten.

Der Nachweis von unterschiedlichsten Ring- und Kettenmolekülen im fluiden Schwefel ist auch von Interesse für die Diskussion der Eigenschaften des in der gleichen Gruppe des Periodensystems stehenden Selens. Letzteres ist ein Elementhalbleiter, für den in den letzten Jahren detaillierte Bindungsmodelle diskutiert wurden. In ihnen wurden chemische Gleichgewichte zwischen Spezies unterschiedlicher Konfiguration der Atome (12) zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften speziell in der flüssigen Phase benutzt. (57)

Am fluiden Selen sind im Vergleich zu Schwefel weit weniger Untersuchungen durchgeführt worden, obwohl gerade Selen wegen seiner Halbleitereigenschaften von erheblichem technischen und wissenschaftlichen Interesse ist.

Strukturuntersuchungen in der Schmelze haben annähernd die selbe Nahordnung ergeben, wie sie kristallines Selen hat. Deshalb wird diese molekulare Struktur als Erklärung für das halbleitende Verhalten der Schmelze angeführt. (64-66) Diese Nahordnung wird mit zunehmender Temperatur abgebaut und es findet im fluiden Selen mit zunehmender Temperatur und zunehmendem Druck ein kontinuierlicher Übergang von halbleitendem zu metallischem Verhalten statt.

Dieser Übergang wurde kürzlich (11) durch Messungen der elektrischen Transportgrößen am fluiden Selen bis zu überkritischen Temperaturen und Drucken untersucht. Leitfähigkeit und Thermokraft des Selens zeigen bei hoher Temperatur einen graduellen Übergang zu eher metallischen Werten. Die elektrische Leitfähigkeit von Selen steigt bei konstantem Druck zunächst von 700°C bis 1300°C mit wachsender Temperatur um den Faktor 1000 bis 10 000 je nach Druck auf Werte zwischen $10(\Omega\text{cm})^{-1}$ und $100(\Omega\text{cm})^{-1}$ an. Oberhalb 1300°C ist der Anstieg mit weiter wachsender Temperatur deutlich flacher. In der Nähe des kritischen Punktes (Tabelle 1) nimmt dann die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur sehr schnell ab. Diese starke Abnahme ist sicher auf die in der Nähe des kritischen Punktes sehr schnell kleiner werdende Dichte zurückzuführen.

	$T_k (^{\circ}\text{C})$	$p_k (\text{bar})$
Schwefel	1040	205
Selen	1580	380

Tabelle 1

Hinweise, daß die Änderung der Koordinationszahl für den kontinuierlichen Halbleiter-Metall-Übergang von Bedeutung ist, erhält man durch einen Vergleich mit Se-Te - Mischungen. Tellur ist im flüssigen Zustandsgebiet ein Metall mit relativ hoher Leitfähigkeit bis zu Temperaturen von 1700°C und Drucken von 2000bar. (58) Die Zugabe von Selen zu Tellur führt zu einer Abnahme der Leitfähigkeit und zu typisch halbleitendem Verhalten. (59) Mössbauer-Messungen (60) haben gezeigt, daß die Se-Te Bindung stärker ist als es dem Mittelwert der Te-Te und Se-Se Bindung entspricht. Folglich führt die Zugabe von Selen zu Tellur zu einer Stabilisierung der Zweierkoordination und zur Stabilisierung der halbleitenden Konfiguration. Mit abnehmender Selenkonzentration verschiebt sich der weiter oben erwähnte Halbleiter - Metall Übergang zu tieferen Temperaturen.

Die Hypothese, daß der Halbleiter - Metallübergang mit einer Zunahme der Koordinationszahl, d.h. mit einer dichteren Packung der Atome verbunden ist, kann durch Messung der p-V-T - Daten überprüft werden, wie sich am Beispiel der Se - Te - Mischungen zeigen läßt. (30) (59)

Zusätzlich hängen natürlich alle Eigenschaften von fluiden Systemen, wie z.B. optische Absorption oder elektrische Transportgrößen von der Dichte und der Temperatur ab. Zur Trennung beider Effekte ist eine genaue Kenntnis der Zustandsgrößen des entsprechenden Systems nötig. Dann kann man graphisch oder unter Benutzung der Beziehungen

$$\left(\frac{\partial y}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial y}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial y}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial T} \right)_T = \left(\frac{\partial y}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

die Einflüsse von Dichte, bzw. Temperaturänderungen trennen. Man benötigt also dazu die p-V-T - Daten, den Spannungskoeffizienten $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$, die Kompressibilität $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ über einen möglichst großen Druck- und Temperaturbereich. Deshalb wurde eine Apparatur entwickelt, mit der die p-V-T-Daten von Schwefel und Selen bis zu Temperaturen von 1400°C und Drucken bis zu 1500bar gemessen werden konnten.

2. MESSPRINZIP

Zur Messung der Dichten von Flüssigkeiten und Gasen bei hohen Drucken und Temperaturen sind zahlreiche Methoden entwickelt worden, die sich in direkte und indirekte Methoden einteilen lassen.

Indirekte Methoden nutzen die Dichteabhängigkeit bestimmter physikalischer Größen aus, wie z.B. die Gammastrahlen - Absorption (19) oder die Auftriebskraft, die ein Probekörper in einer Flüssigkeit erfährt. Als direkte Methoden sollen diejenigen bezeichnet werden, bei denen die Volumenänderung einer bestimmten Menge Substanz oder die Massenänderung eines bestimmten Volumens als Funktion von Druck und Temperatur beobachtet werden. (20) (21) Verschiedene solcher Methoden wurden bereits mit Erfolg zur Messung von Zustandsgleichungen bei höheren Drucken und Temperaturen eingesetzt.

Als eine sehr genaue Methode hat sich die Auftriebsmethode erwiesen, bei der ein Sinkkörper bekannter Dichte zwischen zwei Kontakten in der Flüssigkeit schwebt, solange die Dichte von Flüssigkeit und Probekörper gleich ist. (22) Diese Methode ergibt zwar sehr genaue Werte, ist jedoch nur für isochore Meßweise geeignet und benötigt sehr lange Meßzeiten.

Die Messung der γ -Zählrate von ^{134}Cs wurde von Alekseev und Mitarbeitern zur Dichtebestimmung von Cäsium bis zu Temperaturen von 2500 °C und Drucken bis 600 bar benutzt. Die Zählrate ist der Dichte der Substanz proportional, jedoch sind, besonders bei höheren Drucken durch den Dichtegradienten des Druckgases bedingt, große Korrekturen nötig, sodaß die Meßgenauigkeit relativ gering ist (19). Eine mit Erfolg durchgeführte direkte Methode, die sowohl zur Bestimmung von Dampf- wie auch Flüssigkeitsdichten geeignet ist, ist die Messung der Massenänderung in einem bestimmten Volumen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. (5) (26)

Dafür bieten sich zwei mögliche Varianten an:

1. Bei der ersten Methode mißt man die aus einer Zelle konstanten Volumens austretende Menge Flüssigkeit in einem Steigrohr bekannten Querschnitts. Die Höhenstandsanzeige kann dabei auf verschiedene Arten gebaut werden. Ein häufig benutztes und gut erprobtes Verfahren ist die induktive Anzeige über einen Eisenkern, der als Schwimmer auf der Flüssigkeitsoberfläche liegt. Diese Methode kann aber nur für nicht korrosive Substanzen benutzt werden und ist auch nur sinnvoll einzusetzen bei Substanzen, die bei Raumtemperatur flüssig sind. Bei höherschmelzenden, aggressiven Substanzen wie Schwefel, Selen, Rubidium oder Cäsium wird am besten ein abgeschlossener Behälter benutzt. Zur Anzeige der Volumenänderung wird dann zweckmäßigerweise ein flexibler Faltenbalg, der von außen mit einer anderen inkompressiblen Flüssigkeit umgeben ist, benutzt. Verwendet wird meist Quecksilber, da seine PVT-Daten sehr genau bekannt sind.

2. Die zweite Methode benutzt eine isochore Meßweise. Dabei wird die durch Temperaturerhöhung verursachte Drucksteigerung bei konstantem Volumen gemessen. Damit das Meßgefäß, das meistens keine hohen Innendrucke aufnehmen kann, nicht dabei zerstört wird, muß von außen ein dem Innendruck gleicher Druck wirken. Die isochore Meßweise wurde von Rau (26) bei verschiedenen gasförmigen Elementen bis zu Drucken von 150 bar und bei Temperaturen von 300°C bis 1000°C angewandt. Schmutzler (25) wandte diese Meßweise bei Dichtemessungen am Quecksilber bei Drucken bis 2000 bar und Temperaturen bis 1700°C an.

Da die für diese Arbeit zu benutzende Methode für zwei Substanzen mit weit auseinander liegenden Schmelzpunkten und auch unterschiedlichen Dichten eingesetzt werden sollte, erschien die Anwendung einer direkten Methode von Vorteil. Zusätzlich bietet sie die Möglichkeit, die Dichte

kontinuierlich in weiten Bereichen, also vom verdünnten Gas bis zur dichten Flüssigkeit, messen zu können. Wegen einiger besonderer Eigenschaften von Schwefel und Selen (relativ hohe Schmelzpunkte, hohe Gaslöslichkeit und große chemische Aggressivität) wird eine Apparatur benutzt, in der die Meßsubstanz sich in einer abgeschlossenen Zelle befindet. Die bei Änderung der Zustandsvariablen, Druck und Temperatur, auftretende Volumenexpansion der Substanz wird von einem flexiblen Faltenbalg aus Stahl, der außen von Quecksilber umgeben ist, aufgenommen und auf das Quecksilber übertragen. Die dann auftretende Verdrängung des Quecksilbers wird in einem Steigrohr gemessen. Zur Beobachtung des Höhenstandes im Steigrohr dient eine induktive Anzeige, mit der die Position der Quecksilberoberfläche mit einem Schwimmer aus Weicheisen festgestellt wird. Aus der gemessenen Höhenstandsänderung wird die Volumenänderung im Balg, daraus bei bekannter Dichte der Meßsubstanz bei der Balgtemperatur die Massenänderung in der Meßzelle und somit bei bekanntem Zellvolumen die Dichteänderung bestimmt.

Die Meßzelle kann allerdings nicht so gebaut werden, daß sie bei Temperaturen von 1400°C noch einen Innendruck von 1500 bar aufnimmt. Daher wird ein Prinzip der experimentellen Anordnung gewählt, bei dem Balg und Zelle mit ihren Heizungen in einem größeren Autoklaven untergebracht werden, der mit reinem Argon (H14) gefüllt ist, welches jeweils unter dem gleichen Druck wie die eingefüllte fluide Substanz innerhalb von Balg und Meßzelle steht. Dadurch werden diese mechanisch nicht belastet. Eine Prinzipskizze der Apparatur ist in Abb. 1 in nicht-maßstäblicher Darstellung gezeigt.

3. APPARATUR

Wie in der Einleitung dargelegt, sollten Messungen der PVT-Daten von fluidem Schwefel und Selen bis zu möglichst hohen Temperaturen bei Drucken bis zu 1000 bar und mehr durchgeführt werden.

Wegen der hohen Drucke ist es notwendig die Messungen in einem Autoklaven durchzuführen, da es kein Behältermaterial für Schwefel und Selen gibt, das sowohl chemische Resistenz gegen Schwefel und Selen hat, als auch ausreichende Festigkeit, um höhere Innendrucke aufzunehmen. Deshalb muß auch die Zelle so gebaut sein, daß ein Druckausgleich zwischen der Substanz innerhalb der Zelle und dem Druckmedium Argon im Autoklaven ermöglicht wird. Dieser Druckausgleich darf auch kurzfristig keine größeren Druckdifferenzen zulassen.

Das Hauptproblem beim Erstellen der Meßapparatur bestand darin, geeignete Werkstoffe zu finden die gegen Schwefel bzw. Selen bei erhöhten Temperaturen resistent sind und aus denen zusätzlich noch ein flexibler Faltenbalg gefertigt werden kann, der möglichst ohne oder mit möglichst kleinem Druckgradienten arbeitet.

Es wurden deshalb in einer Reihe von Vorversuchen ausgiebige Korrosionstests mit metallischen Werkstoffen in Kontakt mit Selen durchgeführt. Dabei wurden bevorzugt solche Werkstoffe untersucht, von denen bekannt war, daß sie gegen Schwefel resistent sind. Die Verwendung von Kunststoffbälgen konnte wegen des hohen Schmelzpunktes von Selen (220°C) ausgeschlossen werden. Zusätzlich ist die Viskosität des Selens direkt oberhalb seines Schmelzpunktes sehr hoch (25 Poise), so daß für eine gute Druckübertragung im Balg eine wesentlich höhere Temperatur angestrebt werden muß. Es wurden Temperaturen um 280°C benutzt. Bei dieser Temperatur hat die Viskosität des Selens schon auf 10 % des Anfangswerts abgenommen.

Für den Korrosionstest wurden die in Frage kommenden Metalle in die Form von kleinen Quadern mit Kantenlänge 3 mm gebracht. Nach sorgfältiger Reinigung und Wägung wurden sie dann in ein Quarzrohr, das mit etwa der 100fachen Menge Selen gefüllt war, gegeben. Das Quarzrohr wurde dann unter einem Vakuum von etwa 10^{-3} mbar abgeschmolzen und drei Tage bei der Prüftemperatur gehalten. Danach wurde abgekühlt und das Quarzrohr zerschlagen, wobei sich die Metallprobe meistens sauber abtrennen ließ. Nach Reinigung mit CS_2 im Ultraschallbad wurden die Proben dann erneut gewogen. Die Ergebnisse des Korrosionstestes sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

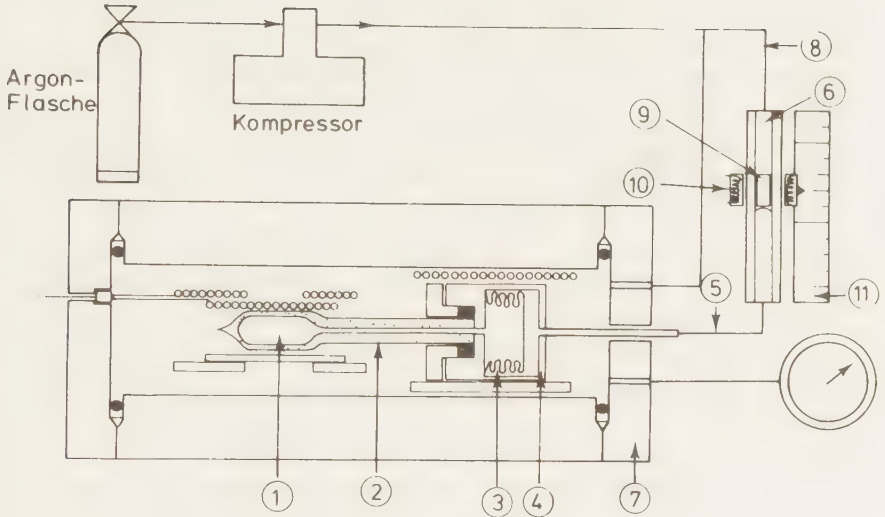
Werkstoff	Temperatur (°C)	Dauer (Tage)	Gewichts- verlust (%)
Gold	450 $\pm$ 20	3	kleiner 0,1
Titan	450 $\pm$ 20	3	80
X 10CrNiMoTi 1810	{ 400 $\pm$ 20 500 $\pm$ 30	3	kleiner 0,1
1.4571		3	5,1
Inconel 601	500 $\pm$ 20	3	13,7
Hastelloy C-4	500 $\pm$ 20	3	9,4
X 4CrNiMoNb 2525	500 $\pm$ 20	3	3,4
X 6NiCrMoCuNb 4220	500 $\pm$ 20	3	2,4

Tabelle 2

Es wurde schließlich auf den Stahl mit der Werkstoffnummer 1.4571 zurückgegriffen, der laut Hersteller bis 450 °C gegen Schwefel resistent ist, und der vor allem in vielen Halbzeugformen schnell lieferbar ist.

Im vorangegangenen Kapitel wurde bereits kurz auf das gewählte Meßprinzip hingewiesen. Im Folgenden sollen die in Abb.1 dargestellten Einzelteile der Apparatur besprochen werden.

Prinzipskizze



- 1 Zellvolumen
- 2 Zellschaft
- 3 Edelstahlbalg
- 4 Balggefäß aus Edelstahl
- 5 Hochdruckkapillare
- 6 Steigrohr
- 7 Autoklavenflansch
- 8 Hochdruck-Ausgleichsleitung
- 9 Schwimmer aus Weicheisen
- 10 Induktive Meßbrücke
- 11 Mechanischer Weggeber

Abbildung 1

3.1. Meßzelle (Abb. 2)

Die Hauptanforderungen an die Meßzelle sind, daß sie bei den höchsten Meßtemperaturen chemisch resistent gegen Selen und Schwefel und mechanisch stabil ist. Letztere Eigenschaft gewährleistet die für die Dichtemessungen notwendige Konstanz des Volumens.

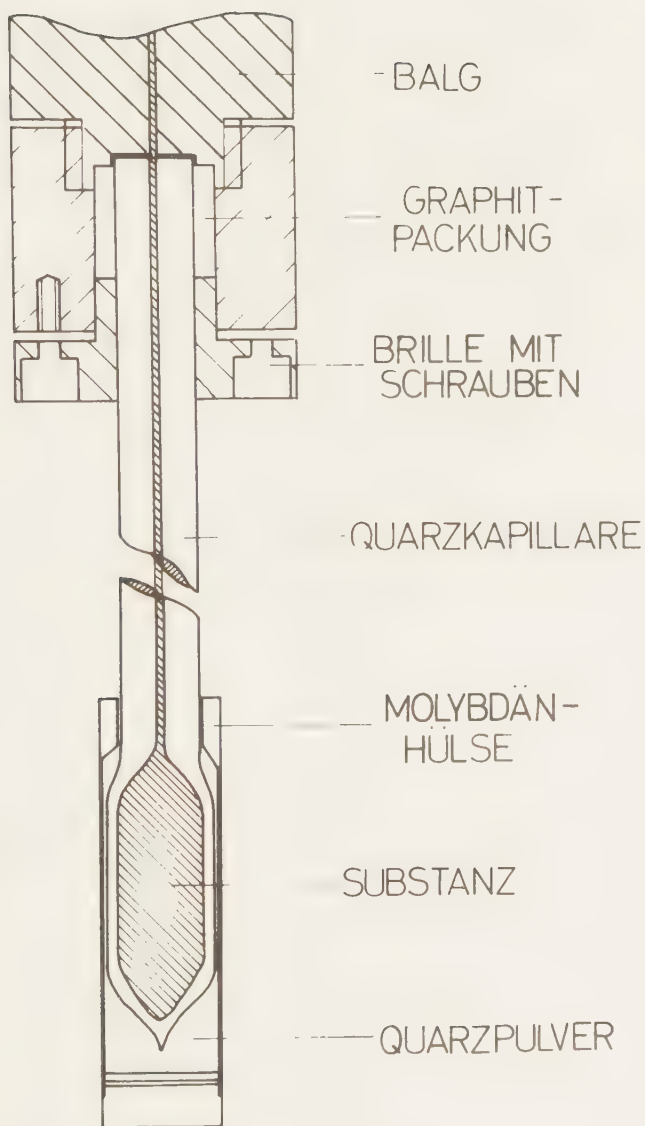
In einer Arbeit von Hoshino et al. (11) wurde gezeigt, daß Korund als Gefäßmaterial für Hochtemperaturmessungen am Selen geeignet ist. Weser et al. zeigten (39), daß für Schwefel wasserfreies Quarzglas bis zu überkritischen Temperaturen geeignet ist. Aus der Ähnlichkeit bezüglich ihres chemischen Verhaltens sollten beide Substanzen sowohl mit Quarz, wie auch mit Korund verträglich sein. Es wurde in dieser Arbeit für alle Messungen Quarzglas (H1) verwendet, da gasdichte Korundrohre mit Durchmessern von etwa 15 mm sehr schwierig zu beschaffen waren.

Die Quarzzellen, die in der Glasbläserwerkstatt des Instituts hergestellt wurden, haben eine Länge von etwa 180 mm. Der Schaft, der aus einer Quarzkapillare (Innendurchmesser 1 mm, Außendurchmesser 10 mm) besteht, ist im heißen Teil trichterförmig aufgeweitet. Daran schließt sich das Zellvolumen an, das aus einem Quarzrohr (Innendurchmesser 13 mm, Außendurchmesser 15 mm) gefertigt ist.

Zum Evakuieren der fertig eingebauten Zelle ist zunächst am unteren Ende ein Evakuierstutzen angeschmolzen. Nach dem Evakuieren (siehe 4.2.) wird die Zelle an einer vorgefertigten Engstelle unter Vakuum abgeschmolzen.

Zur Bestimmung des Volumens der gesamten Zelle von etwa 3 cm^3 , wird diese nach dem Tempern des Quarzes mit Wasser gefüllt und ausgewogen. Mit dieser Methode kann das Volumen auf $\pm 1 \text{ mm}^3$ bestimmt werden.

Der Anschluß der Meßzelle an den Balgteil wird in Kapitel 3.3. ausführlich beschrieben.



3.2. Heizungen und thermische Isolation (siehe Abb. 4)

Die Heizöfen zum Erzeugen der hohen Temperaturen bestehen aus bifilar gewickelten Spiralen aus Molybdändraht (Durchmesser 0,6 mm) (H3), der zur elektrischen Isolation mit Korundperlen (H2) überzogen ist.

Um eine möglichst konstante Temperatur ohne Gradienten entlang der Meßzelle zu gewährleisten, werden drei voneinander unabhängig regelbare Öfen, bestehend aus einem Hauptofen und zwei kleineren Zusatzöfen an den Enden des Hauptofens, verwendet. Die Spiralen sind auf einem Ofen-trägerrohr aus Molybdän (H4), das in Höhe der Nebenöfen auf einen größeren Durchmesser verdickt ist und maximal 29 mm Außendurchmesser hat, angebracht.

Die elektrischen Zuleitungen für die Heizströme der Öfen sind über Lüsterklemmen mit den Starkstromdurchführungen des Hochdruckgefäßes verbunden. (siehe 3.4.1.)

Zur Messung der Temperaturen dienen drei Thermoelemente, die in um 120° versetzte Nuten an der Innenseite des Rohres angebracht sind und die durch Korundröhrchen (H2) isoliert sind. Die elektrischen Kontakte sind durch Punktschweißen hergestellt.

gefäßes verbunden. (siehe 3.4.1.)

Zur Heizung des Balgteils, der durch eine Pyrophyllit-Scheibe (H5) vom Hochtemperaturteil des Autoklaveninneren getrennt ist, dient ein Ofen aus Molybdändraht (H3) (Durchmesser 1 mm), der auf einem Kupferträgerrohr in Zick-Zack-Form aufgespannt ist.

Als Isolationsmaterial werden Thermostix (H6) und Korundröhrchen benutzt. Wie bei allen Heizungen ist der Masseanschluß auch dieses Ofens über die Autoklavenmasse verbunden. Die andere Zuleitung wird über einen 3 mm starken Kupferstab mit einer Starkstromdurchführung des Autoklaven verbunden.

Zur thermischen Isolation ist der Balgofen vollständig von Zirkonoxid-Pulver umgeben. Bei den Öfen des heißen Teils muß wegen der chemischen Unverträglichkeit von Zirkonoxid mit Molybdän oberhalb 1000°C auf dessen gute thermische Isolationseigenschaften verzichtet werden.

Deshalb muß für den Teil der Isolation direkt am Molybdändraht Korundpulver benutzt werden. Die thermische Isolation dieser Öfen ist deshalb durch ein Korundrohr in zwei Teile geteilt. Der innere Teil ist mit Korund gefüllt, der äußere, der zur Autoklavenwand hin mit einer Messinghülle abgeschlossen wird, mit Zirkonoxid-Pulver. Nach oben ist die Messinghülle mit einem Pyrophyllit-Deckel verschlossen, um ein Austreten des Pulvers zu verhindern.

Das Ofenrohr des heißen Zellteils wird zur Vermeidung von Konvektionen bei hohen Argondrucken mit Quarzpulver gefüllt. Es wird Quarzpulver gewählt, da alle anderen Materialien, besonders Korund, oberhalb von 1000°C mit den Quarzzellen reagieren würden. Die Verwendung von Quarzpulver führt allerdings zu einer Beschränkung des Temperaturbereichs, da die für die Messung hoher Temperaturen geeigneten Thermoelemente aus Platin-Legierungen in Kontakt mit Quarz nicht eingesetzt werden können. Es werden dann Chromel-Alumel-Thermoelemente benutzt. Für Messungen bei Temperaturen oberhalb des Anwendungsbereichs der Chromel-Alumel-Thermoelemente muß die Anordnung geändert werden.

Es wird dann die Meßzelle aus Quarz mit einem Molybdän-Schutzrohr umgeben. Der Raum um das Molybdänrohr kann dann mit Korundpulver ausgefüllt werden, sodaß Platin-Rhodium (94/6) - Platin-Rhodium (70/30) - Thermoelemente (EL 18) (H8) eingesetzt werden können. Dann können Temperaturen bis 1400°C erreicht werden. Die Temperaturgrenze ist dann das Erweichen der Quarzzellen bedingt.

Die Heizleistung der vier Öfen wird mit PID-Reglern geregelt. Die so eingestellte Temperatur ist über die gesamte Meßstrecke annähernd konstant. Als Gradient entlang der Meßstrecke bei horizontaler Lage des Autoklaven wird maximal 1 K gemessen. Größere Temperaturschwankungen treten nur bei zu langer Benutzung der Thermoelemente bei hohen Temperaturen auf. Beim Auftreten solcher Schwankungen wurde stets die Messung abgebrochen und ein kompletter Neuaufbau der Meßanordnung vorgenommen.

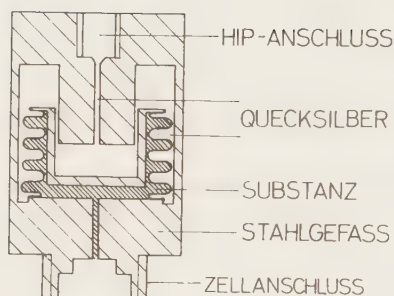


Abb. 3

3.3. Balgteil (Abb. 3)

Zur Messung der Volumenänderung der Substanz innerhalb der Zelle dient ein Edelstahlbalg hoher Flexibilität. Er muß die durch Änderung der Versuchsbedingungen (Druck und Temperatur) entstehenden Volumenänderungen des Schwefels oder Selens verzögerungsfrei und unverfälscht weitergeben, d.h. es dürfen auch kurzfristig keine großen Druckdifferenzen auftreten. Wie im Abschnitt "Meßprinzip" erwähnt, wird die Volumenänderung folgendermaßen gemessen:

Wenn ein bestimmter Anteil der Meßsubstanz in den Balg strömt und dabei den Balg um einen entsprechenden Volumenanteil ändert, wird auf der anderen Seite ein entsprechendes Volumen des den Balg außen umgebenden Quecksilbers verdrängt und fließt durch eine Kapillare aus dem Autoklaven heraus in ein druckfestes Steigrohr.

Die Werkstoffanforderungen an das Balgmaterial ergeben sich aus den geschilderten Versuchsbedingungen:

1. Das Material muß resistent gegen Quecksilber und zusätzlich gegen Schwefel und Selen sein und darf seine mechanischen Eigenschaften in Kontakt mit diesen Substanzen nicht verändern.
2. Es muß temperaturbeständig bis etwa 400°C sein.
3. Es darf seine Eigenschaften unter allseitigem Druck bis etwa 2000 bar nicht ändern.

Bei der gleichzeitigen Berücksichtigung aller drei Punkte ergaben Vorversuche (siehe 3.), daß ein Stahl der Werkstoffnummer 1.4571 (14) (X 10CrNiMoTi 1810) benutzt werden kann. Die Konstruktion des Balgteils ergibt sich aus folgenden Überlegungen:

1. Wegen der dadurch einfachen Ofenbauweise wird Zylindersymmetrie für den Balgteil bevorzugt.
2. Das Balgteil muß so konstruiert sein, daß Reibungsverluste bei der Ausdehnung des Balges vermieden werden, um auf die Meßzelle möglichst geringen Überdruck auszuüben und um gleichzeitig auch bei hoher Kompressibilität der Meßsubstanz Dichten hoher Genauigkeit messen zu können.
3. Es sollen möglichst wenig Verbindungen, die Dichtungen erfordern benutzt werden, da geringe Masseverluste infolge Undichtigkeit die Resultate unkontrolliert verfälschen.
4. Der Balg soll soweit ausdehnbar sein, daß er die Meßsubstanz, die in die Zelle eingefüllt wird, vorher zusätzlich zum Eigenfüllgrad aufnehmen kann.
5. Das Balgteilvolumen, bestehend aus Meßsubstanzfüllung und Quecksilberteil, soll möglichst klein sein, da große Volumina schlechter auf konstante Temperatur gebracht werden können und da große Totvolumina große Korrekturen bei der Ermittlung der Dichten notwendig machen.

Unter Berücksichtigung dieser Punkte ergab sich folgende Konstruktion:

Auf eine durchbohrte Grundplatte (Lochdurchmesser 1 mm) mit einem Zapfen für den Zellanschluß wird zentrisch ein auf einer Seite verschlossener Metallbalg aufgeschweißt. Der obere Balgverschluß ist so geformt, daß er einen Teil des Balgvolumens ausfüllt, um das Totvolumen möglichst

klein zu halten. Auf der Grundplatte ist ein Edelstahlrohr mit einem Verschlußstück aufgeschweißt. In diesem Verschlußstück ist ein Gewinde zum Anschluß einer 1/8" - Edelstahlkapillare der Firma HIP (H15) angebracht, durch die die Verbindung für das Quecksilber zur induktiven Anzeige hergestellt wird.

Die wichtigsten Abmessungen des Balgteils sind:
Gesamthöhe mit Zapfen 65 mm, Außendurchmesser 40 mm

Die technischen Daten des Metallbalges (H9) sind:

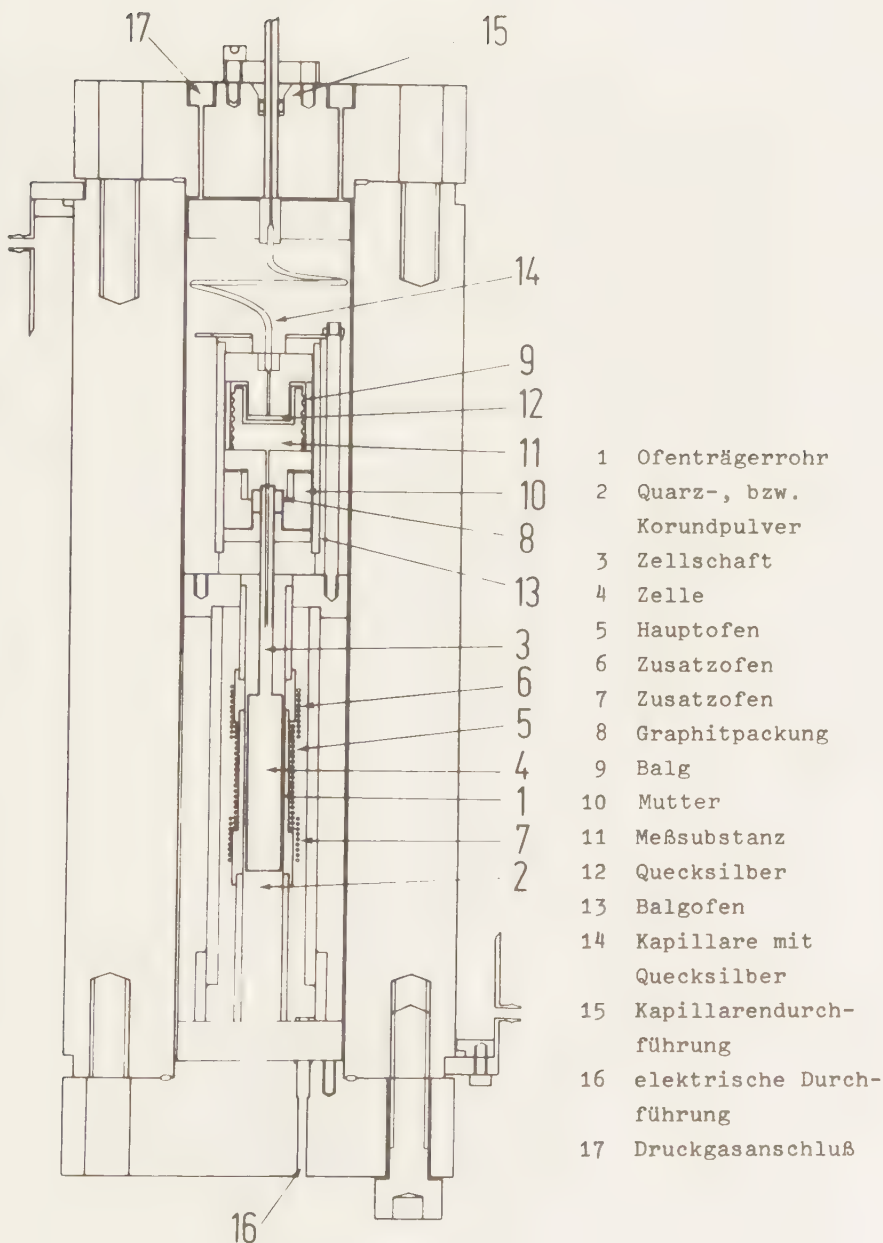
einwandig, Außendurchmesser $35,5 \pm 0,5$ mm,
Innendurchmesser $24 \pm 0,42$ mm, 6 Wellen,
gewellte Länge 20 mm,
Federkonstante $1,38 \text{ kp/mm} \pm 20\%$,
alle Teile in Inertgas-Atmosphäre geschweißt,
Hub etwa 4 mm maximal,
Hubvolumen etwa 3 cm^3 .

Das freie Volumen des Balgteils für Substanz und Quecksilber beträgt 20 cm^3 , davon etwa 12 cm^3 für Quecksilber.

Das technisch schwierigste Problem stellte die vakuumdichte Verbindung der Quarzzelle mit dem Metallbalg dar. Gelöst wurde dieses Problem mit Hilfe eines erst seit 1976 erhältlichen faserförmigen Graphits. Nachdem durch Vorversuche die Gasdichtigkeit und chemische Resistenz gegen Selen und Schwefel nachgewiesen war, wurde eine Stopfbuchsendichtung konstruiert. Mit Hilfe einer sog. Brille (siehe Abb. 2) wird ein radial um den Zellschaft gewickeltes Graphitband nach unten geschoben und zusammengepreßt. Nach Erreichen der gewünschten Festigkeit und Dichte des Graphits wird diese Brille mit sechs warmfesten Schrauben fixiert.

Bei allen Versuchen konnte keine Undichtigkeit an dieser Stelle der Apparatur nachgewiesen werden. Die Verwendbarkeit dieser Dichtung wurde bis 350°C und 1200 bar unter Versuchsbedingungen getestet. (H10) (H11)

Eine maßstäbliche Darstellung ist in Abb. 2 gezeigt.



Gesamtansicht des Autoklaven

Abb. 4

3.4. Autoklav (Abb. 4)

Die bisher beschriebenen Teile der Apparatur sind in einem Autoklav eingebaut, der die folgenden Anforderungen erfüllen muß:

1. Großes Innenvolumen entsprechend den Abmessungen des Innenaufbaus (notwendiger Innendurchmesser 78 mm, notwendige nutzbare Einbauhöhe 400 mm),
2. Druckfestigkeit bis etwa 2000 bar,
3. Leichte Zugänglichkeit der inneren Teile während des Aufbaus und evtl. notwendiger Reparaturen.

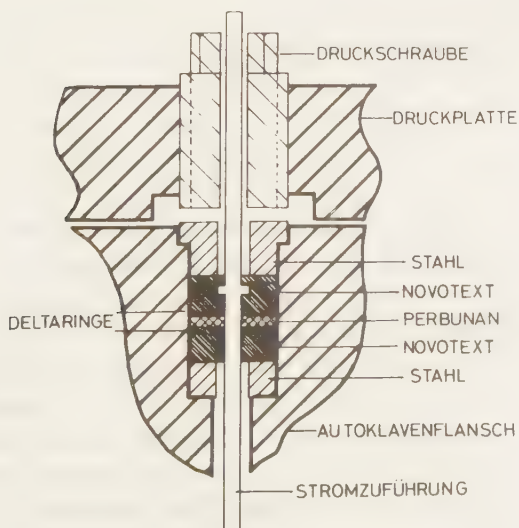
Der Autoklav besteht aus einem zylindrischen Stahlkörper aus Remanit (Werkstoffnummer 1.4122) (H12) mit einer durchgehenden Bohrung von 78 mm Durchmesser. Sein Außendurchmesser ist 180 mm, die Länge beträgt 416 mm. An beiden Seiten ist er mit Flanschen verschlossen. Die Verbindung zwischen Autoklavenkörper und Deckelflanschen wird durch 24 Schrauben (16 x 100, DIN 912) hergestellt (H13). Wegen Bedingung 3 wurde zum Verschließen des Autoklavenrohres, abweichend von der üblichen Bridgman-Technik (37), eine O - Ring - Dichtung verwendet. Mit dieser Dichtung ist es möglich, zwei leicht abnehmbare Deckelflansche mit großer freier Fläche für den Einbau von mehreren elektrischen Hochdruckdurchführungen zu bauen.

Die Verschußflansche sind wie das Autoklavenrohr aus Remanit (H12) hergestellt. Dieser Stahl hat neben guten mechanischen Eigenschaften gute Hochtemperatur-Eigenschaften. Trotzdem sollte zu große Erwärmung des Autoklavenrohres vermieden werden. Deshalb wurde auf der Autoklaven-Außenwand ein Kühlmantel angebracht, der mit Hilfe von O - Ringen gedichtet ist. An den Kühlmantel sind in der Mitte zwei Stahlzapfen angeschweißt, die zur Aufhängung für den Autoklaven dienen und um die er gedreht werden kann.

Die weiter oben erwähnte O - Ring - Dichtung zwischen Flansch und Autoklavenrohr wurde zum ersten Mal bis zu Drucken von 2000 bar benutzt. Deshalb soll sie näher beschrieben werden.

Um ein Fließen des Perbunan-O-Ringes (80 x 4) in den Spalt zwischen Autoklavenkörper und Flansch unter Druck zu verhindern, wurde ein Stützring aus Messing so angelegt, daß er den Extrusionsspalt schließt. Nut und Stützring sind so dimensioniert, daß der O-Ring im eingebauten Zustand zu etwa $\frac{2}{3}$ seiner Höhe zusammengepreßt ist. Nach innen kann der O-Ring begrenzt ausweichen. Mit zunehmendem Druck wird der O-Ring fest an den Stützring gepreßt.

Vor der ersten Benutzung wurde der gesamte Autoklav mit Öl gefüllt und mit etwa 2400 bar zur Sicherheitsprüfung belastet. Während der eigentlichen Messungen wird als Druckgas Argon (H14) verwendet, das mit einem Hochdruckkompressor auf den gewünschten Druck komprimiert wird. Zur Druckmessung dienen auf einer Druckwaage geeichte Heisemanometer. Die Genauigkeit der Druckwaage (H22) ist mit $\pm 0,5$ bar besser als die Genauigkeit der Manometer (H23) der Güteklasse 0,25 (d.h. 0,25% vom Skalenendwert). Die Details der Anordnung für die Druckerzeugung und Druckmessung können der Abb. 1 entnommen werden.

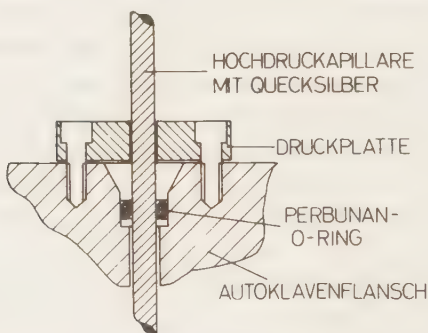


3.4.1. Hochdruckdurchführungen des Autoklaven

Für die im Autoklaveninneren befindlichen elektrischen Heizungen und Thermoelemente sind elektrisch isolierte Hochdruckdurchführungen nötig. Diese Durchführungen wurden alle durch einen der Verschlußflansche geführt.

Sie bestehen aus einer schichtweisen Anordnung von Stahl, Novotext (H18), Perbunan, Novotext und Stahl. Um ein Fließen des Perbunans unter Druck zu verhindern sind zusätzlich Delta-Ringe aus Messing angebracht. Weitere Einzelheiten können der Abb. 5 entnommen werden.

Die Isolationswiderstände zur Autoklavenwand wurden stets sorgfältig überprüft. Sie waren immer besser als 100 kOhm.



Durchführung

Abb. 6

Die Hochdruckdurchführung der Quecksilberleitung vom Balgteil zur induktiven Anzeige wurde in dem zweiten Flansch untergebracht. Die technische Ausführung dieser Hochdruckdurchführung ist in Abb. 6 dargestellt. Es wurde wieder das O-Ring-Prinzip mit vorgespanntem Perbunan-O-Ring (6x3) angewandt. Zum Festziehen der Druckplatte, d.h. zum Anquetschen des O-Rings an die Kapillare dienen 4 Schrauben (6x25, DIN 912). An der Innenseite des Autoklavenflansches war die Kapillare durch ein Widerlager gegen ein Verrutschen gesichert.

3.5. Induktive Anzeige

Das Steigrohr der induktiven Anzeige, mit der die aus der Zelle verdrängte Substanzmenge über das aus dem Balgteil verdrängte Quecksilbervolumen bestimmt wird, besteht aus einem Hochdruckrohr (H16) (Innendurchmesser 7,90 mm, Außendurchmesser 14,2 mm, Länge 220 mm), das innen gehont ist.

Eichmessungen mit einer quecksilbergefüllten, geeichten Kolbenbürette ergaben einen Eichfaktor von $0,04883 \text{ cm}^3/\text{mm}$ bei 23°C über die gesamte Länge des Rohres. Der aus der geometrischen Abmessung berechnete Faktor ergab sich zu $0,04902 \text{ cm}^3/\text{mm}$.

Das Rohr ist in eine justierbare Halterung eingespannt, an der gleichzeitig ein mechanischer Präzisionsweggeber (H17) mit einem Verstellweg von 200 mm und einer Ablesegenauigkeit von $1/100 \text{ mm}$ so montiert ist, daß der Verstellweg parallel zum Rohr verläuft. Auf dem Schlitten des Weggebers ist ein Spulenhalter befestigt, der die Spulen trägt, mit denen induktiv der Höhenstand des Quecksilbers, auf dessen Oberfläche ein Weicheisenkern schwimmt, gemessen wird.

Der Schwimmer hat die Abmessungen: 10 mm Höhe und 7,80 mm Außendurchmesser. Aus den Eichmessungen konnte geschlossen werden, daß der Schwimmer immer auf der Quecksilberoberfläche schwimmt. Dies gilt auch unter hohem Druck. Der elektrische Aufbau der induktiven Anzeige war in wesentlichen Teilen ähnlich wie der von Pfeifer (5) beschriebene und mit Erfolg benutzte.

Auf den, mit Hilfe des mechanischen Weggebers entlang des Druckrohres beweglichen Spulenkörper sind zwei Sekundärspulen und eine Primärspule aufgewickelt. Die Sekundärspulen liegen nebeneinander als untere Wicklung auf einem Novotext-Körper (H18), die Primärspule aus mechanischen Gründen auf einem Messingkörper.

Die magnetische Kopplung mit den Sekundärspulen ist von der Lage des als verschiebbarer Kern wirkenden Schwimmers abhängig. Werden die Sekundärspannungen, die man an beiden

Sekundärspulen registrieren kann, belastet, so sind sie von der magnetischen Kopplung abhängig. Man kann sie gleichrichten und über ein Null-Voltmeter (H19) vergleichen. Der Nullausschlag entspricht dann genau einer bestimmten Lage des Schwimmers.

Die Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit der Anzeige wurde in verschiedenen Versuchen getestet. Es stellte sich heraus, daß für die verwendete Anordnung eine Wechselspannung von 10 V und ca. 850 Hz (H20) geeignet war. Im Bereich des Nulldurchgangs der Spannung als Funktion der Spulenposition ergab sich eine Steigung von 169,5 mV/mm. Ein Meßbereich von ± 30 mV auf dem Null-Voltmeter war deshalb ausreichend, um auf 1/100 mm einstellen zu können. Probemessungen zeigten eine nur geringe Temperaturabhängigkeit von 0,004 mm/K, d.h. eine Schwankung der Temperatur am Anzeigeteil um 2 K hatte demzufolge keinen Einfluß auf die Meßgenauigkeit des Quecksilberhöhenstandes. Mit Hilfe der normalen Raumbelüftung des Labors konnte die Raumtemperatur während einer Messung (bis maximal 3 Tage) auf ± 1 K konstant gehalten werden. Eine Thermostatisierung des Anzeigeteils war also unnötig. Während eines Langzeittests der induktiven Anzeige über 70 Stunden wurde im Rahmen der Ablesegenauigkeit des mechanischen Weggebers von $\pm 0,01$ mm keine Veränderung des Nulldurchgangs festgestellt.

4. MESSVERFAHREN

4.1. Verwendete Substanzen

Der in der Arbeit verwendete Schwefel wurde nach der Methode von Wartenberg (38) gereinigt und in Quarz-ampullen eingeschmolzen.

Das für die Messungen benutzte hochreine Selen (H24) wurde uns von der Firma AEG zur Verfügung gestellt. Es lag als Granulat vor.

4.2. Vorbereitung der Messung und Füllung der Zelle

Die Vorbereitung der Apparatur auf die Messung geschieht in zwei Schritten. Im ersten Teil werden die Einzelteile vorbereitet, wie das Eichen der Meßzelle, das Füllen des Balges und das Zusammenfügen von Zell- und Balgteil. Im zweiten Teil findet dann der eigentliche Aufbau der Meßapparatur statt, wobei die weiter oben geschilderten Einzelteile wie Zelle, Heizung, Höhenstandsanzeige und Autoklav zu einer Einheit zusammengebaut werden. Im Folgenden sollen alle Schritte einzeln beschrieben werden.

1. Eichen der Zelle

Die Quarzzelle wird sorgfältig gereinigt und etwa 5 - 6 Stunden oberhalb der Entspannungstemperatur von Quarz (laut Hersteller 1075 °C) getempert. Nach dem Abkühlen wird die Zelle mit Wasser bestimmter Temperatur gefüllt und daraus das Volumen bestimmt. Der Anteil des Schafts am Volumen wird auf die gleiche Weise bestimmt. Danach wird die Zelle im Trockenschrank bei 120°C sorgfältig über längere Zeit getrocknet.

2. Füllen des Balges

Zum Füllen mit Selen oder Schwefel wird das Balgteil am Gewinde für den Zellanschluß (Abb. 3) mit einem Füllbehälter aus Stahl (Werkstoffnummer 1.4571) zusammengeschaubt. Zur Dichtung zwischen beiden Teilen werden Graphitfolien oder auch Goldringe verwendet.

Die zum Zellanschluß hin gerichtete Seite des Füllbehälters ist innen trichterförmig ausgedreht, die andere Seite hat einen Anschluß für eine 1/4" - Kapillare. Diese ist über ein Ventil an eine Vakuumpumpe angeschlossen. Vor dem Anschluß des Füllbehälters werden etwa 50g Substanz (Selen oder Schwefel) eingewogen. Nach dem Anschluß wird in einem speziell für diesen Vorgang gebauten Ofen das gesamte Teil (Füllbehälter und Balgteil) langsam aufgeheizt und gleichzeitig evakuiert. Nach Erreichen der Temperatur, bei der die Substanzen flüssig und ausreichend niedrigviskos sind (etwa 300°C für Selen und etwa 140°C für Schwefel) wird durch die vor die Vakuumpumpe geschaltete Kühlfalle mit Stickstoff belüftet und die Flüssigkeit in den Balg gedrückt. Danach wird das Ventil am Einfüllgefäß geschlossen und eine Vakuumpumpe an den HIP-Anschluß des Balgteils (Abb. 3) angeschlossen und der Balg durch den Unterdruck ausgezogen. Der Füllvorgang wurde meist zweimal ausgeführt. Der Grad der Füllung des Balges wurde über das Gewicht sorgfältig kontrolliert. Um die Genauigkeit der Wägung zu prüfen, wurden Versuche mit Stahlprobekörpern von ähnlichem Gewicht und ähnlicher Oberfläche durchgeführt. Die durch Verzunderung bei den angewandten Temperaturen bewirkten Gewichtsänderungen lagen unterhalb des Wägefehlers von 0,1 mg.

3. Anschluß der Zelle

Der gefüllte und auf Raumtemperatur abgekühlte Balgteil wird danach mit der Zelle über die oben beschriebene Stopfbuchsenpackung verbunden. Dabei muß mit besonderer Vorsicht gearbeitet werden, da die Quarzkapillaren äußerst empfindlich sind. Bei zu starkem oder zu schnellem Anziehen der Brille bricht die Kapillare in der Packung leicht ab.

Nach dem Zusammenbau wird die Zelle durch den unten ange-setzten Vakuumstutzen evakuiert und unter Vakuum abge-schmolzen. Zuletzt wird dann am Balgteil noch die Queck-silberkapillare angeschraubt.

4. Aufbau der Meßapparatur

Der gesamte Autoklaveninnenaufbau wird auf dem Flansch mit den elektrischen Durchführungen montiert. Nach Anschluß der verschiedenen Öfen an die Starkstromdurchführungen, werden die Thermoelemente mit einem Punktschweißgerät an die entsprechenden Durchführungen angeschweißt.

Danach wird über den "heißen" Ofenteil ein Korundrohr geschoben, das innen mit Quarz- oder Korundpulver gefüllt wird. Zwischen äußerem Messingmantel und Korundrohr werden alle Hohlräume gut mit Zirkonoxid-Pulver gefüllt und zur Verhinderung von Konvektionen dicht gestopft.

Dann wird eine Pyrophyllit-Scheibe aufgesetzt und der Balgofen darauf aufgebaut. Danach wird in den Ofenraum die in Teil 3 beschriebene Meßapparatur eingesetzt. Nach Anschluß der Thermoelemente und der Ofenanschlüsse wird der gesamte Balgofen mit einem Deckel versehen und an der Pyrophyllit-Scheibe festgeschraubt. Dann werden alle Hohlräume mit Zirkonoxid-Pulver gefüllt und die mit einem weiteren Pyrophyllit-Deckel abgeschlossene Gesamtanordnung in den Autoklaven geschoben.

Der Autoklav selbst wird zunächst nach dem Zusammenbau evakuiert und öfter mit Reinstargon gespült.

Die induktive Anzeige und der Balg auf der Quecksilber-seite werden ebenfalls sorgfältig etwa 20 bis 30 Stunden evakuiert. Danach werden beide Teile mit einer geeichten Pipette mit 20 cm^3 Quecksilber gefüllt.

4.3. Ablauf einer Messung

Nach Vollendung des gesamten Aufbaus der Apparatur wird zuerst die Zelle auf Temperaturen oberhalb der normalen Siedetemperatur der Meßsubstanz aufgeheizt. Danach wird der Balgteil auf die weiter oben erwähnte Arbeitstemperatur gebracht. Durch Füllen des Autoklaven mit komprimiertem Argon (1 bis 10 bar) wird Meßsubstanz vom Balgteil in die Zelle gebracht und so die Zelle gefüllt. Über die Höhenstandsanzeige kann der Füllgrad der Zelle kontrolliert werden.

Nach Abschluß dieses Füllvorgangs wird ein konstanter Druck eingestellt und die Temperatur in Schritten von 10°C bis 50°C erhöht. Für das Erreichen einer konstanten Temperatur wurden etwa 5 Minuten benötigt. Diese isobare Meßweise wurde sowohl bei steigender wie bei abnehmender Temperatur angewandt.

Für die Messungen im Bereich relativ niedriger Temperaturen wurde ein besonderes Verfahren benutzt. Um die Genauigkeit in diesem Teil zu steigern wurde nur der Balg gefüllt und direkt als Dichtemeßzelle benutzt. Dieses Verfahren kann nur bis etwa 400°C aus Korrosionsgründen (siehe Tabelle 2) angewandt werden. Es wurde dazu das Loch am Zellanschluß mit einem Blindstopfen verschlossen. Es wurde wieder isobar gemessen.

Mit Selen wurde bei der Balgmessung ein Temperaturbereich von 250°C bis 420°C und ein Druckbereich von 50 bar bis 1500 bar überstrichen - bei Schwefel 140°C bis 450°C und 50 bar bis 1000 bar.

4.4. Auswertung der Meßergebnisse

Mit der benutzten Meßapparatur ist es nur unter großen Schwierigkeiten möglich, den Absolutwert der Dichte zu messen, da das Balgvolumen bei den Anfangsbedingungen nur schlecht bekannt ist. Es wurde deshalb eine relative Meßmethode verwendet, die die Kenntnis eines Referenzwertes voraussetzt.

Die Dichte wird so gemessen, daß bei konstantem Druck die Temperatur entlang des Meßvolumens erhöht wird. Durch die bewirkte Ausdehnung des Selens oder Schwefels tritt eine Volumenänderung im Balg auf. Durch die Auslenkung des Balges bedingt, tritt eine gleiche Menge Quecksilber aus dem Balgteil aus. Diese Menge Quecksilber wird auf Raumtemperatur abgekühlt und ergibt eine Höhenstandsänderung im Steigrohr, wo der Quecksilbermeniskus induktiv bestimmt wird.

Entsprechend dem Meßprinzip sind daher folgende Größen für die Auswertung nötig:

- a. Ein Referenzwert für die Dichte der Meßsubstanz, (Schwefel oder Selen) der innerhalb des eigenen Meßbereichs liegt,
- b. Genaue Dichtedaten für Quecksilber als Funktion des Drucks bei Balgtemperatur,
- c. Genaue Daten für die Dichte des Schwefels oder Selens bei der Balgtemperatur als Funktion des Drucks.

Für die unter a. und b. genannten Größen konnten Literaturwerte verwendet werden, während für c. Messungen mit dem Balg alleine durchgeführt werden mußten.

Die Auswahl der Referenzwerte für Schwefel und Selen mußte sehr sorgfältig geschehen, da die gewählten Dichten der Referenzpunkte direkt in die Fehler dieser Arbeit eingehen. Die Werte wurden deshalb durch Vergleich der aus der Literatur bekannten Daten überprüft und ausgewählt.

Eine Zusammenstellung dieser Daten für Schwefel bei 250°C und 1 bar wurde von Poulis und Massen in (27) angegeben. Danach erschien der von Feher (28) gemessene Dichtewert von 1,723 g/cm³ bei 250°C und 1bar

mit dem geringsten Fehler behaftet, der von den Autoren auf $\pm 0,1\%$ abgeschätzt wurde. Dieser Wert paßt auch sehr gut zu den neuen bei höheren Temperaturen entlang der Koexistenzkurve von Rau (29) ermittelten Werten.

Für Selen wurde als Referenzwert eine Dichte von

$$3,935 \text{ g/cm}^3 \text{ bei } 250^\circ\text{C und 1bar}$$

ausgewählt, der aus einem Vergleich der aus der Literatur bekannten Dichtemessungen entlang der Dampfdruckkurve (30 - 35) ermittelt wurde. Es stellte sich heraus, daß die Arbeit von Thurn und Ruska (30) die genaueste ist. Die Daten dieser Arbeit stimmen innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen gut mit den von Glazov (31) gemessenen überein. Der Fehler der Dichte wird von Thurn und Ruska mit $\pm 0,5\%$ angegeben.

Die zur Auswertung der Messungen (Größe b) benötigten PVT-Daten des Quecksilbers wurden Arbeiten von Postill et al. entnommen (22,36). Für die hier benötigten Dichtewerte von 140°C bis 450°C wurden die von den Autoren bis 1000 bar veröffentlichten Werte auf den Druckbereich dieser Arbeit extrapoliert. Die Arbeit von Schönherr (54) zeigt, daß die Extrapolation der Dichte bis zu Drucken von 1500 bar sicher möglich ist. Postill et al. geben für die Dichte des Quecksilbers einen Fehler von $\pm 0,1\%$ an.

Zur Bestimmung der unter c. genannten Größen wurden Messungen bis 450°C und 1500 bar mit dem Balg als Meßvolumen, wie in 4.3. beschrieben, durchgeführt. Die Auswertung erfolgte entsprechend Gleichung I.

$$d_{se}(T,P) = \frac{M_{se} d_{Hg}(T,P)}{V(T) d_{Hg}(T,P) - (M_{Hg} + V_k d_{m_k}^{Hg} + V_A^0 + \Delta V_A) d_{Hg}^A(T,P)} \quad I$$

$$\text{mit } V_A^0 = \frac{1}{\alpha_A^A} \left(M_{se} \frac{d_{Hg}(T,P)}{d_{se}(T,P)} - V(1+3\alpha T) d_{Hg}(T,P) + M_{Hg} - V_k d_{m_k}^{Hg} \right)$$

Symbole	B	Balg	A	Anzeige
	V	Gesamtvolumen im Balgteil	Se	Substanz
	m	Mittelwert	k	Kapillare mit Hg
	d	Dichte	M	Masse
			α	lin. Ausdehnungs- koeff. des Stahls

Eine Korrektur für die Kompressibilität des Stahlgefäßes wurde nicht berücksichtigt, da sie mit 0,02% vernachlässigbar klein ist.

Mit den Werten der Balgmessungen konnte bei konstantem Druck, konstanter Masse des Selens oder Schwefels, konstanter Masse des Quecksilbers und bei konstanter Balgtemperatur die Auswertung nach Gleichung II durchgeführt werden.

$$d_{Se}(T_1) - d_{Se}(T_2) = (h_2 - h_1) \cdot \frac{f}{v_0} \cdot d_{Se}^B(P, T) \cdot \frac{d_{Hg}^A(P, T)}{d_{Hg}^B(P, T)} \quad II$$

mit f Eichfaktor der Anzeige
 v_0 Zellvolumen
h Höhenstand

Die anderen Symbole haben die gleiche Bedeutung wie in Gleichung I.

In Gleichung II ist die Änderung der Masse der Meßsubstanz im Zellschaft als Folge der Temperaturänderung im Meßvolumen noch nicht berücksichtigt.

Für eine Korrektur der unbekannten Masse im Zellschaft muß der genaue Temperaturverlauf entlang des Zellschafts bekannt sein. Das Volumen wird durch Eichung vorher bestimmt. Zur Bestimmung des Temperaturverlaufs entlang der Kapillare wurde ein zusätzliches Thermoelement bei den einzelnen Messungen jeweils an verschiedenen Stellen der Kapillare angebracht, sodaß aus allen Messungen zusammen ein mittlerer Temperaturverlauf innerhalb der Quarzkapillare bestimmt werden konnte.

Dabei zeigte sich, daß der Teil der Kapillare, der sich im Bereich des Balgofens befindet, die Temperatur des Balgteils hat und daß die 25 mm der Verbindungskapillare innerhalb der Öfen sich auf der Temperatur der Meßzelle befinden. Diese Anteile der Kapillare müssen folglich dem Meßvolumen, bzw. dem Balgvolumen zugerechnet werden.

Für den dazwischen befindlichen Teil von etwa 60 mm Länge ergab sich ein praktisch linearer Verlauf der Temperatur.

Es zeigte sich, daß die Korrektur durch die Änderung der Masse der Meßsubstanz in diesem Teil des Zellschafts bei den Flüssigkeitsdichten bis hinab zu 30 % der Flüssigkeitsdichte im Balg kleiner war als 2 %. Durch Verwendung eines stufenförmigen Temperaturverlaufs entlang dieses Kapillarstücks mit 55 mm auf der Temperatur des Balgteils und sprunghaftem Anstieg der Temperatur auf die Temperatur des Meßvolumens für die restlichen 5 mm ergab sich innerhalb der Reproduzierbarkeit der Messungen von etwa 5 % die gleiche Korrektur. Daher wurde zur Vereinfachung der Auswertung dieser stufenförmige Verlauf angenommen.

Bei den Dichtemessungen am Schwefel beträgt die durch diesen angenommenen Temperaturverlauf verursachte Unsicherheit bei den kleinsten in dieser Arbeit gemessenen Dichten von etwa $0,1 \text{ g/cm}^3$ etwa 5 - 6 % und liegt damit in diesem Dichtebereich etwas außerhalb der Reproduzierbarkeit von 4 %.

4.5. Grenze des Meßbereichs

Wie bereits im vorstehenden Kapitel ausgeführt wurde, ist die höchste erreichbare Temperatur durch die Festigkeitsdaten des für die Zellen verwendeten Materials begrenzt, da trotz des Druckausgleichs stets ein geringer Überdruck innerhalb oder außerhalb der Zelle aufgebaut wird. Bei der Verwendung von Quarz als Zellmaterial sind deshalb oberhalb des Erweichungspunkts von 1350°C nur noch bei sehr sorgfältigem Druckausgleich Messungen möglich. Bei Beachtung aller Vorsichtsmaßnahmen und sehr langsamen Druck- und Temperaturänderungen waren Dichtemessungen bis ungefähr 1450°C möglich. Entscheidend war, daß sich trotz der hohen Temperatur die Zellform und damit das Volumen nicht änderte.

Der Druckbereich war durch die vorgegebene Autoklavenkonstruktion auf 2000 bar begrenzt.

Für die Dichte selbst ist ein unterer Grenzwert, der noch mit verlässlicher Genauigkeit gemessen werden kann, durch die relativ großen Totvolumina, d.h. mit Meßsubstanz gefüllte Teile der Apparatur wie z.B. der Zellschaft, die nicht die gleiche Temperatur wie die Zelle haben, gegeben. Die im vorangegangenen Kapitel geschilderten Korrekturen für Dichten kleiner als $0,2 \text{ g/cm}^3$ führen zu Fehlern von $\pm 10\%$.

5. DARSTELLUNG DER MESSERGEBNISSE UND VERGLEICH MIT ANDEREN AUTOREN

Die gemessenen Dichten des Schwefels und Selens werden in Form von Tabellen und graphischen Darstellungen auf den folgenden Seiten beschrieben und angegeben.

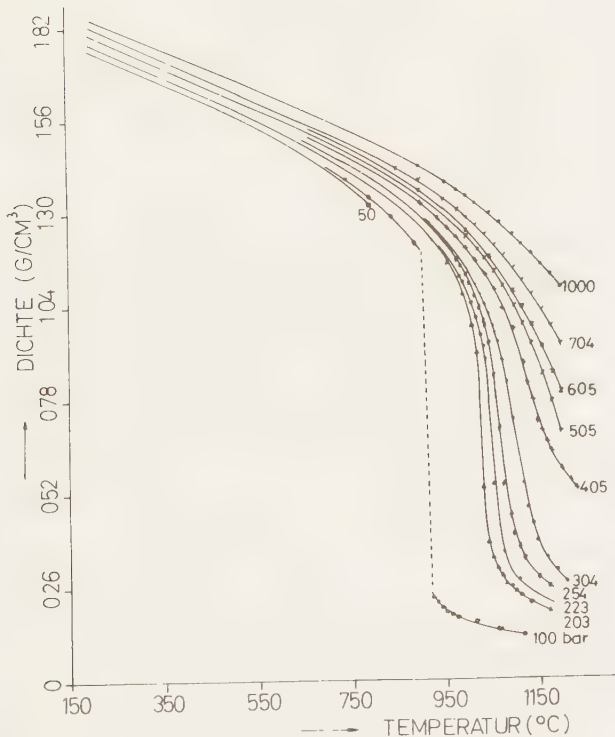
Es werden die genaueren "Balgmessungen" bei relativ niedrigen Temperaturen als Isothermen in Tabelle 3 (Schwefel) und Tabelle 5 (Selen) angegeben. Die Messungen mit der Quarzzelle bis zu den höchsten erreichten Temperaturen sind in Form von Isobaren in Tabelle 4 (Schwefel) und Tabelle 6 (Selen) zusammengestellt. Die Werte sind blockweise zusammengefaßt, die darüberstehende Zahl gibt die Anzahl der Wertepaare an.

Zusätzlich werden alle Meßdaten in graphischen Darstellungen in den folgenden Kapiteln beschrieben.

5.1. Schwefel

5.1.1. Isobaren (Abb. 7)

Die Dichten des Schwefels sind in Form von Isobaren in Tabelle 4 und in Abb. 7 zusammengestellt. Wegen der besseren Übersichtlichkeit wurde nur ein Teil der Meßpunkte in die Abb. 7 eingezeichnet.



Schwefel
Isobaren

Abb. 7

Im unteren Temperaturbereich bis etwa 600°C sind alle Isobaren annähernd Geraden. Erst bei Annäherung an die Koexistenzkurve oder in der Nähe des kritischen Punktes treten größere Krümmungen und Abweichungen von der Geradenform auf. Die Isobaren mit den unterkritischen

Drücken 50 und 100 bar enden an der Koexistenzkurve. Die 100 bar - Isobare wurde gestrichelt zur Andeutung des Phasenübergangs bis in das Zweiphasengebiet verlängert. Alle weiteren Isobaren bei kritischen oder überkritischen Drücken zeigen bei Temperaturen oberhalb 900°C (die kritische Temperatur ist 1040°C) ein deutliches Abweichen von der Geradenform.

Aus den Steigungen der Isobaren, kann direkt der thermische Ausdehnungskoeffizient α_p

$$\alpha_p \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

gewonnen werden. α_p ist in Abb. 15 bei verschiedenen Drücken als Funktion der Dichte dargestellt.

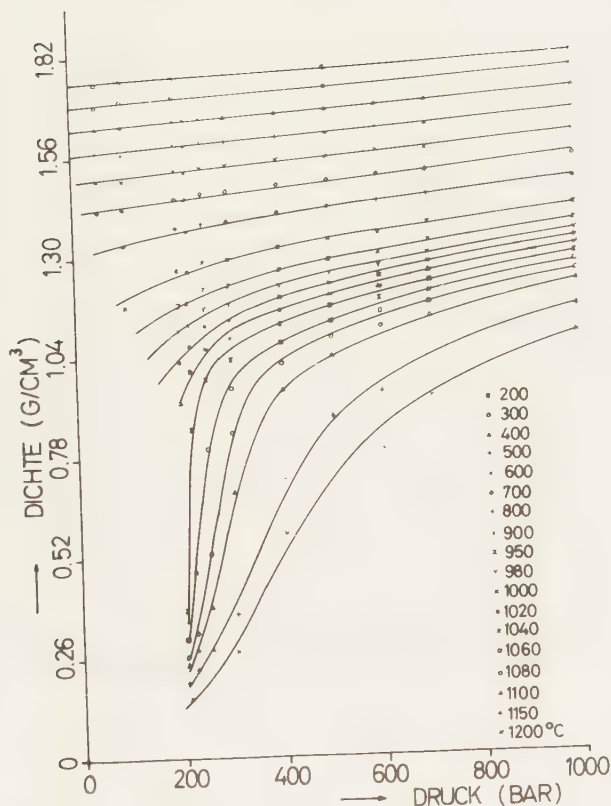
5.1.2. Isothermen (Abb. 8)

Die Isothermen der Abb. 8 wurden aus den ausgeglichenen Isobaren graphisch ermittelt. Da die Messungen, die mit dem Balg allein durchgeführt wurden, bei konstanter Temperatur (isotherm) ermittelt wurden, kann ein Vergleich mit ihnen zu einer Prüfung des oben erwähnten graphischen Verfahrens benutzt werden. Die Kurven für 200, 300 und 400°C sind aus den Balgmessungen direkt gewonnen. Die eingezeichneten Meßpunkte im gleichen Temperaturgebiet sind aus den Messungen mit der Quarzzelle.

Die aufgeführten Isothermen haben bis 600°C annähernd Geradenform und enden an der Koexistenzkurve. Ab 700°C zeigen alle Isothermen bei unterkritischen Temperaturen eine zunehmende Krümmung zur Koexistenzkurve hin. Besonders steil wird der Verlauf der Isothermen für überkritische Temperaturen oberhalb von 1040°C. Am kritischen Punkt sollte die (kritische) Isotherme unendlich steil verlaufen. Dies wird besonders deutlich sichtbar in der Steigung, aus der die Kompressibilität χ_T

$$\chi_T \equiv - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

ermittelt werden kann. χ_T ist in Abb. 14 bei verschiedenen Temperaturen als Funktion der Dichte dargestellt.



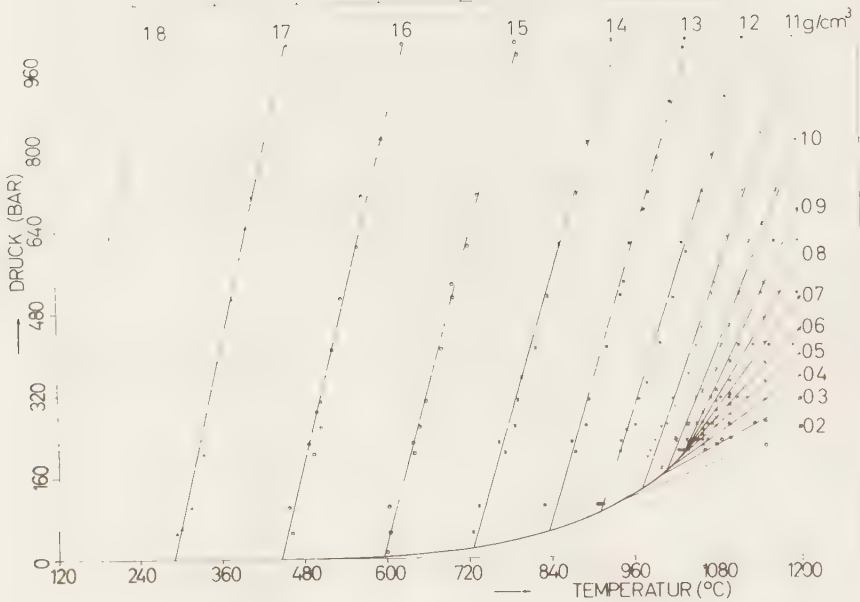
Schwefel
Isothermen

Abb. 8

5.1.3. Isochoren (Abb. 9)

Die Isochoren wurden aus den Auftragungen in Abb. 7 (Isothermen) und Abb. 8 (Isobaren) bestimmt. Sie haben im Rahmen der Genauigkeit alle Geradenform und sind nach unten im Druck durch die Dampfdruckkurve begrenzt. (siehe Abb. 9)

Im Bereich des kritischen Punktes liegen die Isochoren sehr eng zusammen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden deshalb nicht alle Meßpunkte eingezeichnet. Da die Isochoren im Meßbereich Geraden sind, ist eine Extrapolation dieser Kurven bis zur Dampfdruckkurve sehr leicht möglich. Die auf diese Weise ermittelten Dichten



Schwefel
Isochoren

Abb. 9

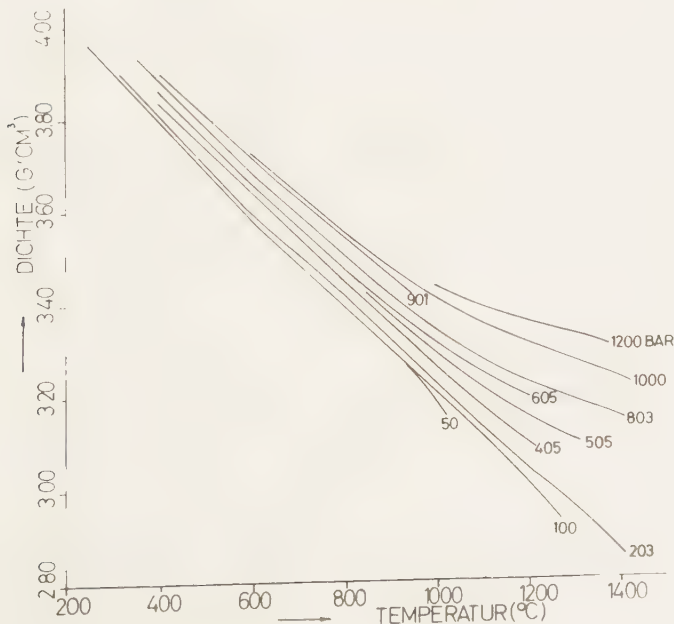
der koexistierenden flüssigen und dampfförmigen Phasen des Schwefels sind in Abb. 16 zusammen mit Daten, die von Rau und Mitarbeitern (29) bis zu Temperaturen von 1000°C gemessen wurden, als Funktion der Temperatur dargestellt. Der Spannungskoeffizient $(\frac{\partial p}{\partial T})_v$, d.h. die Steigung der Isochoren, ist in Abb. 21 als Funktion des Molvolumens dargestellt.

5.2. Selen

5.2.1. Isobaren (Abb.10)

Die Dichten des Selen sind in Form von Isobaren in Tabelle 6 und Abb. 10 zusammengestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde darauf verzichtet, Meßpunkte in die Abbildung einzuzeichnen. Im unteren Temperaturbereich sind wie beim Schwefel alle Isobaren annähernd Geraden. Erst wenn die Temperaturen sich der zum jeweiligen Druck gehörigen Siedetemperatur nähern, biegen die Isobaren von 50, 100 und 203 bar zur Koexistenzkurve hin ab. Die Messungen sind teilweise direkt bei Sättigungsbedingungen vorgenommen worden.

Alle Isobaren zwischen 405 und 1200 bar biegen nicht mehr in Richtung auf die Koexistenzkurve ab, sondern zeigen zunächst im Gegenteil eine deutliche Krümmung zur anderen Seite. Erst bei etwa 1300°C deutet sich in den Kurven eine erneute schwache Krümmung nach unten an, die aber innerhalb des möglichen Meßfehlers liegt.



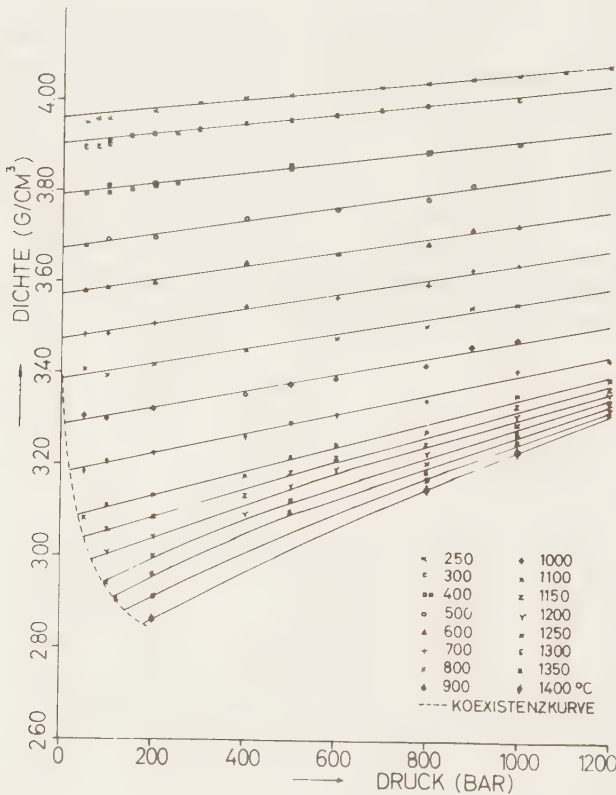
Selen

Isobaren

Abb. 10

Aus den Steigungen der Isobaren kann direkt der thermische Ausdehnungskoeffizient α_p ermittelt werden. Mit ihm wird das vom Verhalten normaler Flüssigkeiten abweichende Verhalten des Selen besser beschrieben. In Abb. 25 ist der Ausdehnungskoeffizient α_p als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Drucken dargestellt.

5.2.2. Isothermen (Abb. 11)



Selen

Isothermen

Abb. 11

Die Isothermen wurden aus den ausgeglichenen Isobaren ermittelt. Zusätzlich wurden wieder Isothermen aus den Balgmessungen, d.h. direkt isotherm gemessene Daten in Abb. 11 mit eingezeichnet. Die Übereinstimmung ist auch

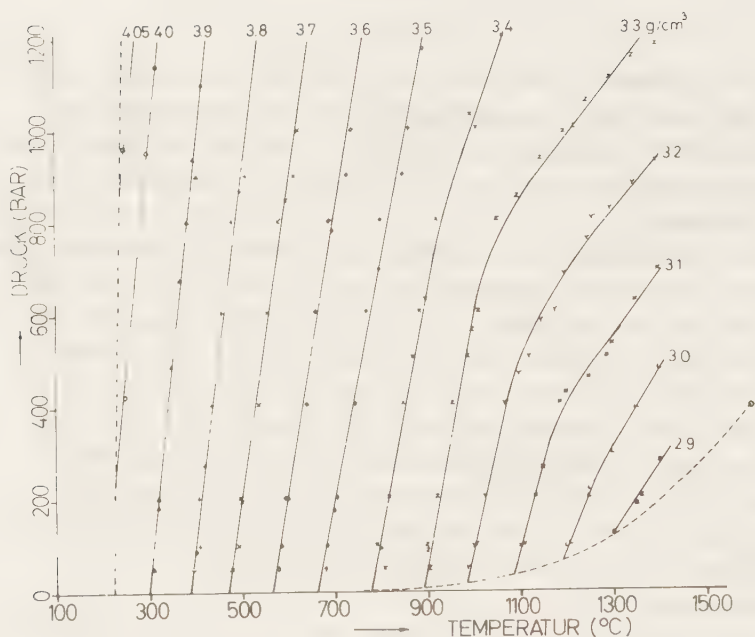
für die Selenmessungen sehr gut, wie aus den Kurven für 250, 300 und 400°C zu ersehen ist. Die Isothermen haben bis zu 1100°C einen relativ geraden Verlauf. Oberhalb dieser Temperatur sind die Isothermen zur Koexistenzkurve hin gekrümmt.

Bei den Temperaturen, bei denen die Dichten an der Koexistenzkurve nicht direkt gemessen wurden, wurden die Isothermen bis dorthin extrapoliert. Die so ermittelten Flüssigkeitsdichten an der Koexistenzkurve sind in Abb. 13 als Funktion der Temperatur dargestellt. Zusätzlich sind in diese Darstellung Werte anderer Autoren, die die Dichte von Selen entlang der Dampfdruckkurve direkt gemessen haben, übernommen worden. Die gute Übereinstimmung der selbst ermittelten Werte mit den Werten anderer Autoren rechtfertigt nachträglich die Extrapolation der Isothermen bis zur Koexistenzkurve.

Aus den Steigungen der Isothermen wurde die Kompressibilität ermittelt und in Abb. 14 dargestellt. Sie zeigt eine starke Temperatur- und Druckabhängigkeit.

5.2.3. Isochoren (Abb. 12)

Die Isochoren wurden aus den Isobaren der Abb. 10 und Isothermen der Abb. 11 ermittelt. Bei niedriger Temperatur (entsprechend hohen Dichten) sind die Kurven durch die Schmelzdruckkurve begrenzt. (2), bei höheren Temperaturen (entsprechend niedrigen Dichten) durch die Dampfdruckkurve, die durch den kritischen Punkt begrenzt ist. Beide Grenzkurven sind in Abb. 12 gestrichelt eingezeichnet. Im hohen Dichtebereich von 4,05 g/cm³ bis 3,5 g/cm³ sind die Isochoren im Rahmen der erzielten Genauigkeit Geraden. Für Dichten zwischen 3,5 g/cm³ und 3,0 g/cm³ zeigen die Isochoren einen Knickpunkt, der sich mit abnehmender Dichte zu höheren Temperaturen und niedrigeren Drucken verschiebt. Die Isochore bei $\rho = 2,9 \text{ g/cm}^3$ ist im Rahmen der Genauigkeit wieder eine Gerade.



Selen

Isochoren

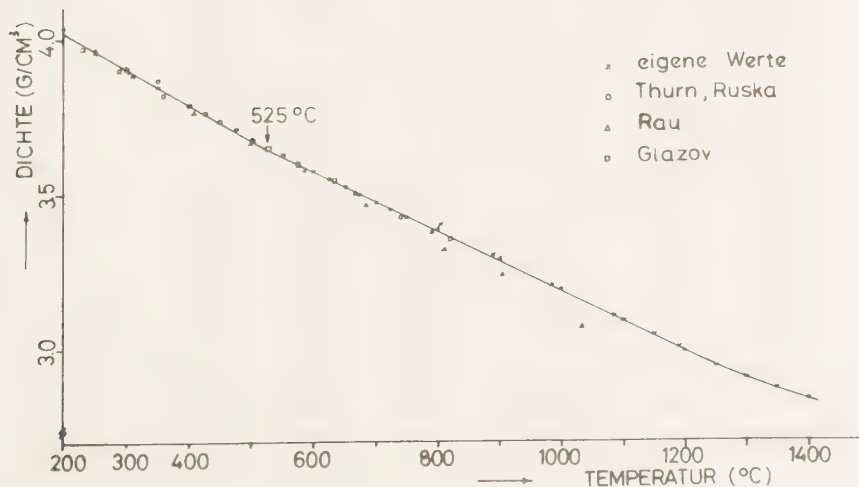
Abb. 12

Aus den Isochoren lassen sich wieder deren Ableitungen -die Spannungskoeffizienten- bestimmen. (Abb.24) Im Gegensatz zu den geraden Isochoren haben gekrümmte Isochoren temperaturabhängige Ableitungen. In Abb.24 ist der Spannungskoeffizient als Funktion der Dichte dargestellt. Wegen der schwierigen graphischen Darstellungsweise werden in den temperaturabhängigen Bereichen die oberen und unteren Grenzwerte durch Striche verbunden.

5.3. Vergleich mit anderen Autoren

In der Literatur sind bisher Messungen der PVT - Daten sowohl von Schwefel wie auch von Selen nur entlang der Koexistenzkurve über einen begrenzten Temperaturbereich, d.h. nicht bis zur kritischen Temperatur bekannt (29,30) Es ist deshalb nicht möglich, unmittelbar die Dichten dieser Arbeit mit denen aus der Literatur zu vergleichen. Es können nur die wenigen bei Sättigungsbedingungen direkt gemessenen oder die durch Extrapolation der Isochoren

bis zu den Dampfdruckkurven (Abb.16 und Abb.13) erhaltenen Dichten an der Koexistenzkurve mit den Literaturwerten verglichen werden. Wie aus Abb.16 ersichtlich, ist die Übereinstimmung der in dieser Arbeit ermittelten Dichtewerte des Schwefels mit denen von Rau gemessenen sehr gut. Die Abweichungen betragen maximal 2,5%. Ein ähnlicher Vergleich wird in Abb.16 für Selen gegeben. Bei hohen Temperaturen sind die Dichtewerte von Rau et al. (63) niedriger als die von Glazov (31) und die in dieser Arbeit bestimmten Werte. Dies kann an der von Rau benutzten Meßmethode liegen, die auch für die Dichte des Schwefels eine sehr kleine systematische Abweichung zu niedrigeren Dichten bei hohen Temperaturen liefert. (Abb.13) Der Pfeil bei 525 °C in Abb. 13 deutet einen Knickpunkt in der Temperaturabhängigkeit der Dichte des Selen entlang der Koexistenzkurve an, der nicht von Rau, aber in dieser Arbeit und von anderen Autoren gefunden wird. Messungen der Viskosität im Bereich von 350°C bis 780°C zeigen eine deutliche Änderung der Aktivierungsenergie der Viskosität bei 520°C. (16) Ebenso werden bei dieser Temperatur Änderungen im Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit (18) und der Thermospannung (23) beobachtet. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte bisher noch nicht gegeben werden.



Selen

Koexistenzkurve

Abb. 13

Temp. (°C)	Druck (bar)	Dichte (g/cm ³)	Temp. (°C)	Druck (bar)	Dichte (g/cm ³)
8			12		
140	50	1,788	300	50	1,699
140	100	1,795	300	100	1,717
140	203	1,799	300	203	1,723
140	505	1,817	300	223	1,720
140	605	1,825	300	254	1,724
140	704	1,829	300	304	1,728
140	803	1,832	300	405	1,734
140	1000	1,846	300	505	1,744
12			300	605	1,750
200	50	1,752	300	704	1,759
200	100	1,759	300	803	1,766
200	203	1,769	300	1000	1,779
200	223	1,772	12		
200	254	1,774	350	50	1,668
200	304	1,778	350	100	1,674
200	405	1,784	350	203	1,693
200	505	1,789	350	223	1,690
200	605	1,797	350	254	1,693
200	704	1,806	350	304	1,697
200	803	1,812	350	405	1,706
200	1000	1,822	350	505	1,719
12			350	605	1,725
250	50	1,727	350	704	1,732
250	100	1,744	350	803	1,741
250	203	1,748	350	1000	1,755
250	223	1,744	12		
250	254	1,747	400	50	1,635
250	304	1,751	400	100	1,643
250	405	1,758	400	203	1,658
250	505	1,766	400	223	1,661
250	605	1,774	400	254	1,664
250	704	1,784	400	304	1,668
250	803	1,790	400	405	1,679
250	1000	1,801	400	505	1,692

Temp. (°C)	Druck (bar)	Dichte (g/cm ³)
400	605	1,698
400	704	1,703
400	803	1,715
400	1000	1,730
11		
450	50	1,600
450	100	1,614
450	203	1,627
450	223	1,629
450	254	1,636
450	304	1,636
450	405	1,646
450	505	1,662
450	605	1,669
450	704	1,673
450	1000	1,703

Druck (bar)	Temp. (°C)	Dichte (g/cm ³)	Druck (bar)	Temp. (°C)	Dichte (g/cm ³)
14					
50	200	1,753	100	973	0,170
50	250	1,726	100	1013	0,158
50	300	1,696	100	1061	0,136
50	350	1,664	100	1115	0,119
50	400	1,641	30		
50	450	1,608	203	200	1,768
50	498	1,577	203	300	1,718
50	547	1,543	203	350	1,690
50	585	1,510	203	400	1,656
50	596	1,507	203	450	1,626
50	646	1,470	203	500	1,597
50	695	1,431	203	550	1,562
50	744	1,387	203	600	1,530
50	793	1,320	203	650	1,494
23			203	700	1,455
100	200	1,759	203	750	1,418
100	250	1,744	203	800	1,379
100	300	1,717	203	850	1,329
100	400	1,641	203	890	1,282
100	448	1,607	203	937	1,207
100	497	1,574	203	960	1,157
100	593	1,508	203	992	1,069
100	694	1,434	203	1011	0,981
100	743	1,392	203	1022	0,906
100	793	1,342	203	1031	0,533
100	840	1,287	203	1041	0,377
100	890	1,211	203	1051	0,334
100	909	1,047	203	1061	0,305
100	912	0,663	203	1071	0,283
100	921	0,225	203	1080	0,262
100	931	0,212	203	1092	0,255
100	941	0,198	203	1100	0,242
100	951	0,185	203	1110	0,232
100	961	0,178	203	1132	0,209

Druck (bar)	Temp. (°C)	Dichte (g/cm ³)	Druck (bar)	Temp. (°C)	Dichte (g/cm ³)
203	1171	0,185	254	940	1,236
24			254	960	1,204
223	400	1,658	254	980	1,169
223	450	1,627	254	987	1,152
223	500	1,592	254	990	1,149
223	550	1,567	254	1000	1,126
223	600	1,524	254	1007	1,105
223	650	1,490	254	1008	1,100
223	700	1,454	254	1019	1,069
223	750	1,413	254	1028	1,035
223	850	1,322	254	1038	0,995
223	900	1,264	254	1039	0,987
223	929	1,221	254	1048	0,934
223	949	1,187	254	1058	0,845
223	969	1,150	254	1068	0,696
223	984	1,118	254	1077	0,538
223	990	1,104	254	1090	0,452
223	1008	1,045	254	1097	0,401
223	1019	1,005	254	1109	0,364
223	1030	0,955	254	1118	0,332
223	1036	0,923	254	1150	0,281
223	1039	0,889	254	1171	0,255
223	1055	0,542	38		
223	1075	0,350	304	400	1,666
223	1105	0,275	304	450	1,635
223	1171	0,187	304	500	1,603
30			304	550	1,573
254	400	1,661	304	600	1,540
254	450	1,634	304	644	1,510
254	550	1,570	304	670	1,493
254	650	1,500	304	700	1,473
254	750	1,432	304	730	1,451
254	850	1,343	304	750	1,435
254	900	1,290	304	780	1,411
254	920	1,264	304	800	1,395

Druck (bar)	Temp. (°C)	Dichte (g/cm ³)	Druck (bar)	Temp. (°C)	Dichte (g/cm ³)
304	830	1,369	405	901	1,324
304	860	1,339	405	940	1,281
304	900	1,295	405	960	1,254
304	920	1,271	405	980	1,227
304	940	1,242	405	1000	1,197
304	959	1,214	405	1020	1,163
304	980	1,181	405	1040	1,124
304	1000	1,142	405	1060	1,081
304	1018	1,092	405	1077	1,027
304	1019	1,096	405	1099	0,972
304	1027	1,069	405	1120	0,877
304	1037	1,041	405	1128	0,820
304	1046	1,014	405	1139	0,773
304	1057	0,980	405	1149	0,712
304	1058	0,964	405	1159	0,687
304	1066	0,937	405	1169	0,655
304	1076	0,885	405	1179	0,628
304	1085	0,825	405	1200	0,579
304	1096	0,722	405	1219	0,547
304	1117	0,541	405	1231	0,527
304	1126	0,475	29		
304	1136	0,429	505	200	1,793
304	1146	0,381	505	250	1,771
304	1166	0,334	505	300	1,745
304	1187	0,300	505	350	1,717
304	1207	0,267	505	400	1,686
27			505	450	1,653
405	400	1,676	505	550	1,592
405	500	1,614	505	600	1,561
405	600	1,553	505	650	1,533
405	700	1,489	505	700	1,500
405	765	1,445	505	750	1,467
405	800	1,416	505	800	1,431
405	854	1,372	505	850	1,391

Druck (bar)	Temp. (°C)	Dichte (g/cm ³)	Druck (bar)	Temp. (°C)	Dichte (g/cm ³)
505	900	1,346	23		
505	920	1,327	704	400	1,706
505	939	1,305	704	501	1,642
505	960	1,282	704	550	1,611
505	980	1,259	704	600	1,582
505	1000	1,230	704	650	1,553
505	1025	1,194	704	710	1,518
505	1040	1,169	704	750	1,494
505	1060	1,133	704	800	1,459
505	1079	1,093	704	850	1,423
505	1102	1,037	704	900	1,391
505	1120	0,986	704	950	1,336
505	1138	0,931	704	980	1,307
505	1161	0,847	704	1000	1,284
505	1179	0,768	704	1020	1,262
505	1200	0,682	704	1040	1,236
14			704	1060	1,207
605	400	1,696	704	1079	1,178
605	500	1,639	704	1100	1,143
605	551	1,606	704	1119	1,108
605	600	1,577	704	1139	1,069
605	800	1,446	704	1160	1,026
605	900	1,361	704	1179	0,979
605	1000	1,247	704	1200	0,927
605	1050	1,174	22		
605	1099	1,077	1000	250	1,818
605	1118	1,034	1000	400	1,735
605	1139	0,981	1000	500	1,680
605	1160	0,922	1000	600	1,621
605	1182	0,849	1000	650	1,587
605	1200	0,794	1000	701	1,558

Druck (bar)	Temp. (°C)	Dichte (g/cm ³)
1000	750	1,529
1000	800	1,498
1000	850	1,465
1000	900	1,429
1000	956	1,384
1000	980	1,361
1000	1000	1,346
1000	1019	1,324
1000	1050	1,296
1000	1071	1,270
1000	1099	1,237
1000	1118	1,210
1000	1139	1,183
1000	1160	1,154
1000	1180	1,125
1000	1200	1,089

Temp. (°C)	Druck (bar)	Dichte (g/cm ³)	Temp. (°C)	Druck (bar)	Dichte (g/cm ³)
16			7		
250	50	3,949	320	50	3,869
250	75	3,957	320	100	3,886
250	100	3,956	320	200	3,896
250	200	3,974	320	500	3,931
250	300	3,992	320	800	3,964
250	400	4,002	320	1000	3,975
250	500	4,009	320	1500	4,036
250	700	4,029	8		
250	800	4,036	350	50	3,834
250	900	4,045	350	100	3,853
250	1000	4,052	350	200	3,869
250	1100	4,060	350	250	3,869
250	1200	4,068	350	500	3,899
250	1300	4,075	350	800	3,935
250	1400	4,082	350	1000	3,944
250	1500	4,090	350	1500	3,996
15			7		
300	50	3,895	370	50	3,811
300	75	3,893	370	100	3,826
300	100	3,903	370	200	3,839
300	100	3,907	370	500	3,879
300	150	3,917	370	800	3,914
300	200	3,921	370	1000	3,929
300	250	3,926	370	1500	3,982
300	300	3,936	9		
300	400	3,950	400	50	3,775
300	500	3,953	400	100	3,794
300	600	3,966	400	150	3,802
300	700	3,977	400	200	3,815
300	800	3,986	400	250	3,816
300	1000	3,999	400	500	3,850
300	1500	4,042	400	800	3,885

Temp. (°C)	Druck (bar)	Dichte (g/cm ³)
400	1000	3,902
400	1500	3,995
7		
420	50	3,756
420	100	3,773
420	200	3,789
420	500	3,829
420	800	3,866
420	1000	3,883
420	1500	3,941

Druck (bar)	Temp. (°C)	Dichte (g/cm ³)	Druck (bar)	Temp. (°C)	Dichte (g/cm ³)
22			100	900	3,299
50	250	3,964	100	949	3,250
50	398	3,795	100	1000	3,206
50	400	3,798	100	1066	3,142
50	450	3,729	100	1100	3,108
50	475	3,716	100	1150	3,056
50	500	3,676	100	1198	3,005
50	526	3,669	100	1200	3,000
50	550	3,632	100	1221	2,984
50	580	3,597	100	1233	2,973
50	600	3,594	100	1249	2,955
50	600	3,579	100	1270	2,927
50	630	3,548	100	1271	2,819
50	660	3,520	100	1280	2,720
50	700	3,504	100	1290	2,617
50	700	3,482	4		
50	745	3,461	122	1290	2,908
50	797	3,409	122	1310	2,881
50	896	3,308	122	1322	2,804
50	996	3,187	122	1333	2,710
50	1051	3,108	23		
50	1100	2,993	203	320	3,902
50	1120	2,876	203	415	3,792
25			203	492	3,704
100	384	3,830	203	597	3,596
100	414	3,793	203	708	3,499
100	505	3,686	203	800	3,419
100	554	3,634	203	890	3,342
100	603	3,581	203	950	3,271
100	653	3,533	203	1008	3,234
100	700	3,483	203	1045	3,177
100	750	3,435	203	1100	3,127
100	798	3,394	203	1100	3,125
100	850	3,345	203	1105	3,138

Druck (bar)	Temp. (°C)	Dichte (g/cm ³)	Druck (bar)	Temp. (°C)	Dichte (g/cm ³)
203	1150	3,088	605	750	3,519
203	1152	3,078	605	806	3,474
203	1198	3,033	605	850	3,430
203	1202	3,047	605	904	3,386
203	1204	3,030	605	910	3,389
203	1212	3,025	605	957	3,341
203	1251	3,001	605	1005	3,303
203	1308	2,957	605	1057	3,264
203	1357	2,906	605	1080	3,249
203	1407	2,848	605	1107	3,232
9			605	1157	3,216
405	400	3,839	605	1205	3,199
405	510	3,720	36		
405	707	3,546	803	357	3,933
405	800	3,444	803	406	3,876
405	900	3,356	803	453	3,833
405	994	3,260	803	500	3,778
405	1100	3,172	803	545	3,738
405	1156	3,128	803	601	3,680
405	1212	3,081	803	655	3,634
6			803	705	3,598
505	850	3,423	803	752	3,551
505	1100	3,207	803	805	3,504
505	1152	3,179	803	850	3,458
505	1201	3,151	803	850	3,445
505	1254	3,120	803	900	3,414
505	1313	3,092	803	905	3,416
18			803	910	3,428
605	400	3,862	803	949	3,377
605	510	3,748	803	954	3,385
605	556	3,701	803	1000	3,338
605	608	3,653	803	1013	3,325
605	650	3,608	803	1050	3,307
605	701	3,567	803	1098	3,272

Druck (bar)	Temp. (°C)	Dichte (g/cm ³)	Druck (bar)	Temp. (°C)	Dichte (g/cm ³)	
803	1100	3,275	1000	848	3,516	
803	1148	3,246	1000	899	3,477	
803	1149	3,251	1000	950	3,477	
803	1150	3,240	1000	997	3,403	
803	1152	3,242	1000	1000	3,403	
803	1198	3,229	1000	1001	3,392	
803	1200	3,229	1000	1050	3,374	
803	1202	3,217	1000	1097	3,351	
803	1220	3,220	1000	1098	3,349	
803	1224	3,213	1000	1113	3,332	
803	1250	3,205	1000	1150	3,329	
803	1255	3,199	1000	1150	3,330	
803	1315	3,182	1000	1195	3,313	
803	1357	3,165	1000	1200	3,314	
803	1410	3,144	1000	1200	3,295	
12			1000	1203	3,300	
	901	406	1000	1220	3,309	
	901	452	1000	1248	3,287	
	901	506	1000	1252	3,289	
	901	557	1000	1283	3,265	
	901	600	1000	1297	3,265	
	901	655	1000	1303	3,273	
	901	704	1000	1352	3,256	
	901	753	1000	1405	3,230	
	901	803	1000	1425	3,219	
	901	854	11			
	901	900		1200	997	3,435
	901	945		1200	1050	3,410
	30			1200	1101	3,385
1000		600	1200	1152	3,368	
1000		651	1200	1202	3,354	
1000		701	1200	1230	3,348	
1000		752	1200	1255	3,342	
1000		800	1200	1304	3,330	

Druck (bar)	Temp. (°C)	Dichte (g/cm ³)
1200	1324	3,323
1200	1353	3,312
1200	1373	3,304

Isobaren Selen

Tabelle 6

Druck (bar)	Temp. (°C)	Dichte (g/cm ³)	Druck (bar)	Temp. (°C)	Dichte (g/cm ³)
Schwefel					
1	291	1,700	195	1031	0,900
1	447	1,600	198	1033	0,800
10	597	1,500	200	1034	0,700
30	728	1,400	205	1037	0,600
60	839	1,300	195	1032	0,500
90	912	1,200	170	1013	0,400
140	975	1,100	160	1008	0,300
170	1009	1,000	110	949	0,200

Selen

1	250	3,961	4	800	3,387
1	300	3,904	9	900	3,287
1	320	3,881	20	1000	3,185
1	350	3,847	39	1100	3,085
1	370	3,824	53	1150	3,040
1	400	3,790	70	1200	2,985
1	420	3,767	91	1250	2,940
1	500	3,671	117	1300	2,902
1	600	3,569	148	1350	2,875
1	700	3,471	184	1400	2,843

Dichte entlang der Koexistenzkurve

6. FEHLERDISKUSSION

Sowohl bei den Messungen am Schwefel, wie auch bei den zu höheren Temperaturen reichenden Messungen am Selen wurde isobar gemessen. Es wurde bei konstantem Druck die Temperatur erhöht oder erniedrigt. Es war somit möglich jeden Meßwert beim Aufheizen und Abkühlen während einer Meßreihe zu reproduzieren. So konnten ein Teil möglicher Fehlerquellen, wie z.B. Volumenänderung der Zelle und Undichtigkeiten an den Dichtstellen der Zelle kontrolliert und ausgeschlossen werden. Bei den für die Arbeit ausgewerteten Meßreihen zeigten Werte, die beim Aufheizen der Proben gewonnen wurden, keinen Unterschied zu denen beim Abkühlen. Das spricht einerseits für eine gute Volumenkonstanz der Meßzelle, auch bei sehr hohen Temperaturen, für einen guten Druckausgleich zwischen Zelle und Autoklav und für relativ gute Temperaturreproduzierbarkeit entlang der Zelle. Weiterhin war auch kein Unterschied zwischen den Dichtewerten erkennbar, die in verschiedenen Zellen und Bälgen und bei verschiedenen Balgtemperaturen gemessen wurden.

Temperatur

Der Fehler der Temperaturmessung ΔT ist im wesentlichen bestimmt durch den Eichfehler der Thermoelemente und durch eine mögliche unkontrollierte (da nur 3 Thermoelemente benutzt wurden) Nichtlinearität des Temperaturgradientenverlaufs entlang der Zelle. Der Eichfehler für die verwendeten Thermoelemente wird vom Hersteller (H7, H8) mit $\pm 7^\circ\text{C}$ bei den höchsten Temperaturen angegeben.

Bei einer Kontrollmessung mit EL-18-Thermoelementen wurden Abweichungen von den Chromel-Alumel-Thermoelementen gefunden, die innerhalb der vom Hersteller angegebenen Grenzen liegen. Dabei zeigten die Chromel-Alumel-Thermoelemente am Ofen bei 1000°C etwa 10K weniger an als das aus EL 18. Die Differenz nahm bis 500°C ab und beide Thermoelemente zeigten dann gleiche Temperatur an. Bei Temperaturen oberhalb 1000°C wird deshalb ein maximaler Temperaturfehler von $\pm 10\text{K}$ eingesetzt.

Für die Messungen am Balg wurden Chromel-Alumel-Thermoelemente verwendet. Im benutzten Temperaturbereich von 140-450 °C ist der wesentliche Fehler durch radiale und vertikale Gradienten bedingt. Während der radiale Temperaturgradient nicht gemessen werden konnte, wurde der vertikale Gradient bei verschiedenen Messungen in Abhängigkeit von Temperatur und Druck kontrolliert. Dabei zeigte sich, daß bei Temperaturen unter 200°C nahezu kein Gradient bei allen benutzten Drucken beobachtet wird, während bei höheren Temperaturen und etwas erhöhten Drucken (bis 450°C und 1500bar) ein Temperaturgradient von 7 K von der Ofenmitte zum Balgteilrand vorhanden ist. Bei den benutzten Balgtemperaturen ist deshalb ein Fehler von ± 3 K einzusetzen.

Druck

Der maximale Fehler der Druckangaben ist durch die verwendeten Manometer vorgegeben. Die Manometer wurden vor und nach der Messung auf einer hydraulischen Druckwaage geeicht. Der maximale Fehler ist 0,25% vom Endausschlag des Manometers, d.h. ± 2 bar im gesamten Druckbereich.

Dichte

Die Diskussion des maximalen Fehlers der Dichte soll sich eng an die Beschreibung der Auswertung der Meßergebnisse in Kapitel 4.4. anlehnen. Es sollen hier nur die wesentlichen Fehlerbeiträge besprochen werden. Die einzelnen Symbole haben die gleiche Bedeutung wie in 4.4. angegeben.

- | | |
|-----------------|--|
| M_{Se} | Die Masse des Selen wird durch Wägung bestimmt und zwar auf ± 1 mg genau (siehe auch 4.2.). |
| d_{Hg} | Die Dichte des Quecksilbers ist im benutzten Temperatur- und Druckbereich mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1\%$ (22,36) bekannt. |
| M_{Hg} | Die Masse des Quecksilbers wird durch Einpipettieren mit Hilfe einer geeichten Pipette bestimmt. Das eingefüllte Volumen betrug bei allen Versuchen 20,0 cm ³ , die daraus berechnete Masse Quecksilbers ist auf ± 100 mg genau bestimmt. |

- V Das Volumen des gesamten Balgteils wurde durch Wägung des verschlossenen Teils im Vakuum und im Wasser mit Kenntnis des spezifischen Gewichts des Stahls bestimmt (Auftriebsprinzip). Die Bestimmungsgenauigkeit beträgt $\pm 10 \text{ mm}^3$, d.h. kleiner als $\pm 0,1\%$. Der zur Berechnung des Volumens bei höheren Temperaturen benötigte Ausdehnungskoeffizient ist ausreichend genau bekannt, sodaß der dadurch bewirkte Fehlerbeitrag vernachlässigt werden kann.
- $v_K d_m^{\text{Hg}}$ Die Bestimmung dieses Quecksilbervolumens bei Temperaturen zwischen Balgtemperatur und Anzeigetemperatur ist nur mit großer Ungenauigkeit möglich, weil Annahmen über den Verlauf des Temperaturgradienten gemacht werden müssen. Dieses Volumen ist klein ($0,13 \text{ cm}^3$) und mit einem Fehler von etwa 20% behaftet. Der Fehlerbeitrag zum Gesamtfehler der Dichte ist aber mit 0,01% sehr gering.
- ΔV_A Die Ablesegenauigkeit der Höhenstandsanzeige wurde schon unter 3.5. diskutiert, der Volumenfehler ist maximal $\pm 2 \text{ mm}^3$ bei Berücksichtigung aller Fehlerquellen.
- d_{Se} Der Fehler der Bezugsdichten ist mit dem Fehler zu berücksichtigen, wie er unter 4.4. angegeben wurde, nämlich $\pm 0,1\%$ für Schwefel und $\pm 0,5\%$ für Selen.

Der Gesamtfehler der Dichteangaben wird durch die aufgelisteten Einzelfehler verschieden stark beeinflusst. Nach Wichtung der Einzelbeiträge ergibt sich ein Maximalfehler von $\pm 1\%$ für die angegebenen Absolutwerte der Dichte im niederen Temperaturbereich, d.h. bis 400°C .

Für die Auswertung der bei hohen Temperaturen gemessenen Dichten wurde Gleichung II (4.4.) benutzt, da immer streng isobar bei gleichzeitiger Temperaturkonstanz des Balges und der Anzeige gemessen wurde. Ein neuer wesentlicher Fehlerbeitrag zu den weiter oben schon diskutierten Beiträgen wird durch das Schaftvolumen verursacht. Letzteres ist mit

etwa 3% des Zellvolumens relativ groß. Versuche dieses Volumen durch einen Füllstab zu verkleinern, scheiterten am hochviskosen Verhalten der Untersuchungssubstanzen, das dann zu einem nicht mehr ausreichenden Druckausgleich führte. Zusätzlich ist es nur sehr schwer möglich, Aussagen über den Temperaturgradienten innerhalb der dicken Quarzkapillare zu machen. Aus Temperaturmessungen am Schaft konnte die Temperaturverteilung ungefähr ermittelt werden. Unter Berücksichtigung des großen Schaftvolumens ergibt sich für die Messungen bei hohen Temperaturen ein Maximalfehler der Dichten von $\pm 2\%$ für den größten Teil des Meßbereichs. Für die Dichten in der Nähe des kritischen Punktes und für Dichten kleiner als $0,1 \text{ g/cm}^3$ ergibt sich ein Maximalfehler von $\pm 20\%$.

7. DISKUSSION

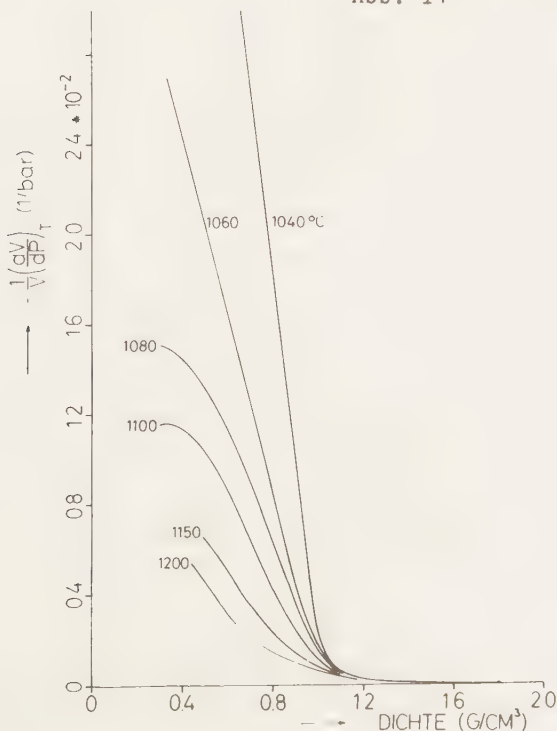
7.1. Aus p-V-T - Daten abgeleitete Größen des Schwefels und ihr Verhalten in der Nähe des kritischen Punktes.

Wie schon im Kapitel 5.1. dargestellt wurde, reicht die Genauigkeit der p-V-T -Daten dieser Arbeit aus, um in einem weiten Druck- und Temperaturbereich bis teilweise ins Überkritische Gebiet hinein die wichtigen Koeffizienten Kompressibilität $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$, thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ und Spannungskoeffizient $\gamma_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ zu berechnen. Sie sind in den Abbildungen 14, 15 und 21 für Schwefel als Funktion der Dichte bzw. des Volumens dargestellt.

Schwefel

Kompressibilität

Abb. 14



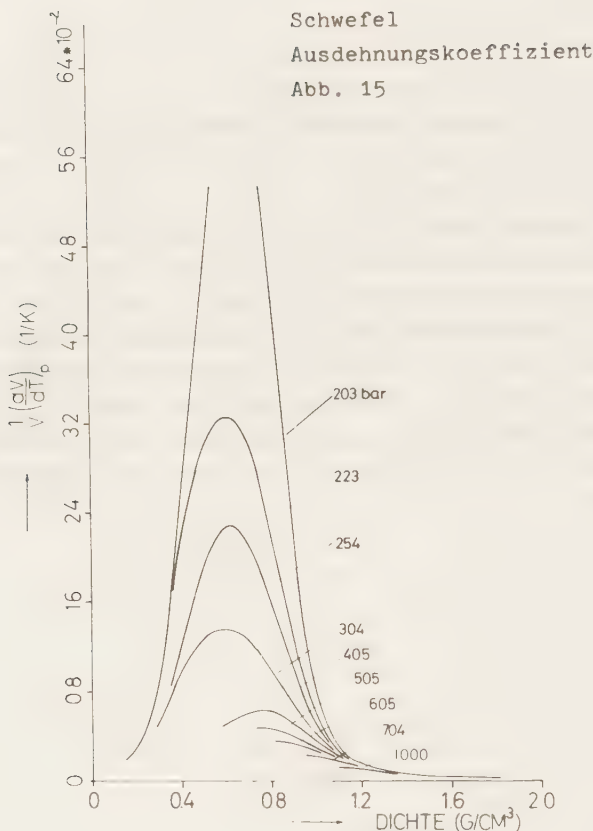


Abb. 15 zeigt den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_p von Schwefel als Funktion der Dichte bei verschiedenen Drucken. Auffallend ist der sehr steile Anstieg der Kurve für 203 bar. Dieser Anstieg des Ausdehnungskoeffizienten α_p zu sehr großen Werten, sowohl von kleinen wie von großen Dichten her, ist durch das Annähern an den kritischen Punkt bedingt. Wie aus Abb. 7 ersichtlich, verlaufen die Isobaren bei Annäherung an den kritischen Punkt sehr steil. Der thermische Ausdehnungskoeffizient erreicht seinen maximalen Wert bei $T = T_k$ und $p = p_k$. Bei überkritischen Drucken werden die Ausdehnungskoeffizienten wieder kleiner. Die Maxima der Kurven verschieben sich mit steigendem Druck zu niedrigeren Werten und treten erst bei höheren Dichten auf.

Die in Abb. 14 dargestellte Kompressibilität α_T des Schwefels als Funktion der Dichte bei verschiedenen Überkritischen Temperaturen zeigt bei der kritischen Temperatur von 1040°C den zur kritischen Dichte hin erwarteten starken Anstieg. Wie auch schon aus Abb. 15 ersichtlich beginnen α_T und α_p bei etwa der doppelten kritischen Dichte stark in Richtung zur kritischen Dichte hin anzusteigen.

Der in Abb. 21 als Funktion des Volumens dargestellte Spannungskoeffizient zeigt kein besonderes Verhalten am kritischen Punkt. Nach der Theorie von van der Waals (3) ist die kritische Isochore die Fortsetzung der Dampfdruckkurve, d.h. die Steigungen der Dampfdruckkurve und der kritischen Isochore sind am kritischen Punkt gleich. Zur Ermittlung der kritischen Dichte (kritischen Isochoren) wurde deshalb die Steigung der Dampfdruckkurve am kritischen Punkt bestimmt. Dazu wurde die Dampfdruckkurve in folgender Form dargestellt:

$$\ln p = A + B/T + CT + D \ln T \quad (1)$$

Diese Formel erlaubt wegen der vier Koeffizienten eine sehr gute Wiedergabe der gemessenen Dampfdrucke.

Für Schwefel wurden die Dampfdruckwerte von Menzies (24) und Baker (10) benutzt, während für Selen die Werte von Kudryutsev (43), Hoshino et al. (11) und Baker (44) zur Auswertung herangezogen wurden.

Die angepaßten Parameter der Dampfdruckformel sind in nachstehender Tabelle 7 aufgeführt.

	Schwefel	Selen
A	1.00798 E+02	1.81697 E+01
B	-1.23972 E+04	-1.19292 E+04
C	9.76876 E-03	5.61317 E-04
D	-1.37699 E+01	-9.11465 E-01

Tabelle 7

Die damit berechneten Dampfdruckkurven stimmen sehr gut mit den experimentellen Kurven überein, d.h. man kann damit verlässliche Werte für den Spannungskoeffizienten am kritischen Punkt berechnen.

	Schwefel	Selen	
$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{\text{kritisch}}$	1,312	1,344	(bar/K)

Ein Vergleich des aus der Dampfdruckkurve berechneten kritischen Spannungskoeffizienten α_v mit dem experimentell bestimmten ist nur für Schwefel möglich. Dazu werden die experimentell bestimmten Spannungskoeffizienten als Funktion der Dichte aufgezeichnet (siehe auch Abb. 21). Mit dem aus der Dampfdruckkurve berechneten Spannungskoeffizienten wurde die kritische Dichte des Schwefels zu $0,57 \text{ g/cm}^3$ bestimmt. Dieser Wert liegt zwischen den aus den Auftragungen von α_p und α_T und dem nach der Cailletet-Mathias-Regel (3) bestimmten Werten. Tabelle 8 zeigt die gute Übereinstimmung aller aus den unterschiedlichen Auftragungen bestimmten kritischen Parameter des Schwefels.

Kritische Daten des Schwefels

bestimmt aus	p_k (bar)	T_k (°C)	ρ_k (g/cm ³)
Dampfdruckkurve nach Baker (44)	205	1038	-
α_p (Abb. 15)	203 ± 2	1033 ± 7	$0,6 \pm 0,1$
α_T (Abb. 14)	207 ± 2	1040 ± 7	$0,55 \pm 0,1$
$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ (Abb. 21)	205	1040	0,57
Regel von Mathias-Cailletet	205	1040	0,64
Mittelwerte	205	1040	0,60

Tabelle 8

Am kritischen Punkt einer Substanz werden viele thermodynamische Funktionen Null oder unendlich. Diese außergewöhnlichen Phänomene in der Nähe von kritischen Punkten haben zu einer Reihe von Versuchen einer theoretischen Beschreibung dieses Zustandsgebietes geführt.

Für einen Vergleich zwischen Experiment und Theorie ist die "kritische Exponentenbeschreibung" für das kritische Verhalten einer Größe X als Funktion der Abweichung der Zustandsvariablen (Temperatur, Druck, Dichte) von ihren kritischen Werten üblich, d.h. als Funktion von

$$T = |T - T_k|,$$

$$p = |p - p_k|,$$

$$\rho = |\rho - \rho_k|.$$

Dann wird z.B. in folgender Gleichung

$$X = \text{konst } |T - T_k|^m \quad (2)$$

m als kritischer Exponent bezeichnet.

Für die Kompressibilität wird ihr Verhalten entlang der kritischen Isochore ($\rho = \rho_k$) für $T = T_k$ in folgender Form untersucht:

$$\chi_T = A |T - T_k|^{-\gamma} \quad (3)$$

Eine Analyse des gemessenen χ_T bei $\rho = \rho_k = 0,6 \text{ g/cm}^3$ (Tabelle 8) liefert für Schwefel folgende Werte:

$$A = 0,19$$

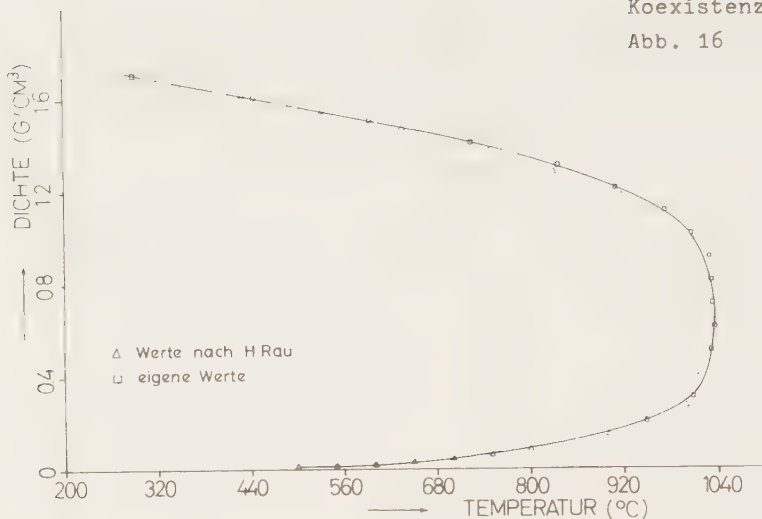
$$\gamma = 1,16 \pm 0,2$$

Mit einem ähnlichen Exponentialgesetz lassen sich auch die Dichten entlang der Koexistenzkurve (Abb.16) darstellen.

In Abb. 16 sind die durch Extrapolation der Isochoren dieser Arbeit auf die Dampfdruckkurve erhaltenen Dichten zusammen mit den von Rau gemessenen Dichten (29) dargestellt. (siehe auch 5.1.3.)

Aus dieser Darstellung wurden die Dichten entlang der Koexistenzkurve sowohl für die Flüssigkeit (ρ_{Fl}) als auch für den Dampf (ρ_G) oberhalb 800°C entnommen und mit folgendem Exponentialgesetz dargestellt:

Schwefel
Koexistenzkurve
Abb. 16



$$\frac{\rho_{fl} - \rho_g}{2 \rho_k} = B \left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^\beta \quad (4)$$

Mit $\rho = \rho_k = 0,6 \text{ g/cm}^3$ wurden für B und β folgende Werte ermittelt:

$$B = 1,40$$

$$\beta = 0,33 \pm 0,01$$

Ein weiterer kritischer Exponent dient zur Beschreibung der kritischen Isothermen ($T_k = 1040^\circ\text{C}$) nach folgender Gleichung:

$$|p - p_k| = c |\rho - \rho_k|^\delta \quad (5)$$

Mit $p_k = 205 \text{ bar}$ (Tabelle 8) erhält man:

$$c = 0,17$$

$$\delta = 4,72 \pm 0,1$$

Die so aus dem Experiment erhaltenen kritischen Exponenten γ , β und δ für Schwefel sind in Tabelle 9 zum Vergleich mit Werten, die für das kritische Verhalten anderer Flüssigkeiten bestimmt wurden, zusammengestellt.

Kritische Exponenten			
	γ	δ	β
Schwefel	$1,16 \pm 0,2$	$4,72 \pm 0,1$	$0,33 \pm 0,01$
Xenon (45)	$1,35 \pm 0,15$	$4,2 \pm 0,5$	$0,35 \pm 0,015$
CO ₂ (45)	$1,35 \pm 0,15$	$5,0 \pm 1$	$0,34 \pm 0,015$
nach Egelstaff und Ring (1)	$\approx 1,1$	$\approx 4,3$	$0,345 \pm 0,015$

Tabelle 9

Wie die Tabelle 9 zeigt, sind die für Schwefel bestimmten Werte denen für andere molekulare Flüssigkeiten sehr ähnlich. Für den Vergleich mit theoretischen Vorstellungen kommen die zwei von unterschiedlichen Voraussetzungen ausgehenden Modelle, das van der Waals Modell (3) und das dreidimensionale Gittergasmodell (4) in Betracht. Während letzteres im wesentlichen nur die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn, also kurzreichende Kräfte berücksichtigt, konnte von Uhlenbeck und Kac (6) gezeigt werden, daß für weitreichende Kräfte das klassische van der Waals Modell gültig ist.

Die Tabelle 10 zeigt einen Vergleich zwischen den nach dem van der Waals Modell und dem nach dem dreidimensionalen Gittergasmodell berechneten kritischen Exponenten mit den für Schwefel ermittelten experimentellen Werten. Die experimentellen Werte liegen immer näher bei den aus dem Gittergas berechneten, wie es für die meisten nicht-leitenden (d.h. ausgenommen Metalle und Ionenschmelzen) Substanzen gefunden wird. Der Schwefel verhält sich also in der Nähe des kritischen Punktes wie normale Flüssigkeiten (siehe z.B. den Vergleich mit Xe und CO₂ in Tabelle 9). Die für den flüssigen Schwefel typische Polymerisation zu langen Ketten beeinflusst die charakteristischen Phänomene am kritischen Punkt nicht merklich.

	β	γ	δ
dreidimensionales Gittergasmodell (15)	0,3125	1,25	5,0
van der Waals Modell	0,5	1,0	3,0
experimentelle Werte für Schwefel	$0,33 \pm 0,01$	$1,16 \pm 0,2$	$4,72 \pm 0,1$

Tabelle 10

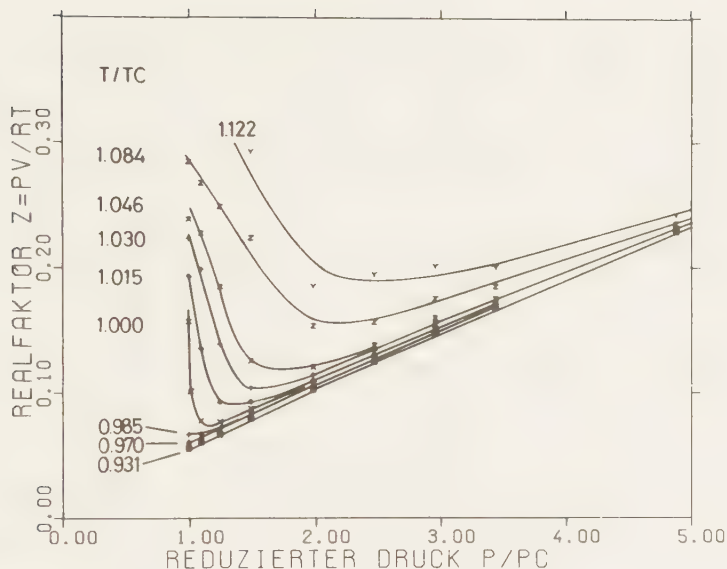
7.2. p - V - T - Daten des Schwefels

Zum Vergleich des p-V-T - Verhaltens des Schwefels mit dem anderer Substanzen wurde der Realfaktor z

$$z = \frac{p V}{R T} \quad (6)$$

mit den gemessenen Dichten dieser Arbeit berechnet. Er ist in Abb. 17 als Funktion des reduzierten Drucks p/p_k ($p_k = p_c$) bei verschiedenen reduzierten Temperaturen T/T_k dargestellt. Der Verlauf der Isothermen ist zwar ähnlich wie der für andere molekulare Flüssigkeiten, die z-Werte für Schwefel liegen allerdings immer deutlich niedriger als sie nach dem "Theorem der Übereinstimmenden Zustände" erwartet werden. Eine solche Abweichung ist allerdings für den im Dampf wie in der Flüssigkeit in Form größerer Moleküle vorliegenden Schwefel zu erwarten, da bei der Berechnung der z-Werte das Atomgewicht des Schwefelatoms benutzt wurde.

Daß selbst an seinem kritischen Punkt der Schwefel nicht monomer vorliegt, sieht man aus einem Vergleich des kritischen Realfaktors z_k des Schwefels von 0,102 mit dem anderer Substanzen wie er in Tabelle 11 gegeben ist. Die Annahme, daß Schwefel einen Wert für z_k wie die anderen molekularen Substanzen hat, nämlich 0,25 bis 0,28, führt zu dem Schluß, daß die mittlere Atomzahl der Schwefelmoleküle am kritischen Punkt zwischen 2 und 3 beträgt.



Schwefel
Realfaktor

Abb. 17

	$\frac{p_k}{R} \frac{V_k}{T_k}$
Stickstoff	0,284
Sauerstoff	0,291
CO ₂	0,281
n-Pentan	0,265
Wasser	0,230
Schwefel	0,102
nach van der Waals $3/8 =$	0,375

Tabelle 11

Im Folgenden soll versucht werden, qualitative Aussagen über die Zusammensetzung des Schwefels bei hohen Temperaturen und Drucken zu gewinnen. Dazu soll eine von Rau und Mitarbeitern (40) entwickelte und im Druckbereich bis zu 140 bar bei Temperaturen bis 1000°C getestete Methode benutzt werden. In dieser Methode wird angenommen, daß sich der Schwefel aus Molekülen S_i mit Polymerisationsgraden i von 2 bis 8 zusammensetzt.

Durch diese Annahme ist die Anwendbarkeit des Modells auf die Gasphase bzw. auf den Bereich hoher Temperaturen beschränkt. Mit Hilfe der von Rau für dieses Verfahren aus der Literatur ausgewählten thermodynamischen Daten (Bildungsenthalpien, Bildungsentropien und spezifischen Wärmen) der einzelnen Spezies S_i und deren Extrapolation auf den hier interessierenden Temperatur- und Druckbereich werden die Gleichgewichtskonstanten für die jeweiligen Gleichgewichte $S_i = 1/2 \text{ i } S_2$ berechnet.

Für den Hochdruckbereich müssen die Partialdrücke mit den Fugazitätskoeffizienten ϕ korrigiert werden, um das Realgasverhalten zu berücksichtigen. Dazu wurde von Rau und Mitarbeitern (40) angenommen, daß Schwefeldampf sich wie eine ideale Mischung der verschiedenen Schwefelspezies verhält, d.h. daß die partiellen Molvolumina der Spezies in der Mischung dem Volumen der reinen Spezies (bei gleichem Gesamtdruck und gleicher Temperatur) gleich sind. Unter dieser Voraussetzung (41) sind die Fugazitätskoeffizienten ϕ für alle Spezies gleich und hängen nur vom Gesamtdruck und von der Temperatur ab. Den unter der Annahme der Gültigkeit des "Theorems der Übereinstimmenden Zustände" erstellten "Tables of Generalized Properties of Pure Gases and Liquids" (55) wurden die Fugazitätskoeffizienten und die im weiteren benötigten Realfaktoren z entnommen.

Die einzelnen für die Rechnung durchgeführten Einzelschritte sind im Folgenden aufgeführt:

Für die Fugazitätskoeffizienten ϕ_i gilt:

$$\phi(S_2) = \phi(S_3) = \dots \phi(S_8) = \phi(p, T) \quad (7)$$

Für den Realfaktor $z = pV/RT$ gilt

$$z(S_2) = z(S_3) = \dots z(S_8) = z(p, T) \quad (8)$$

Für z_k wurde ein Wert von 0,27 angenommen.

Der Gesamtdruck p ist die Summe der Partialdrücke $p(S_i)$

$$p = \sum_{i=2}^8 p(S_i) \quad (9)$$

Das Gleichgewicht $S_i = 1/2 \text{ i } S_2$ (10)

wird durch die Gleichgewichtskonstanten gegeben.

$$K_i = \frac{p(S_2)^{1/2} \phi^{1/2}}{p(S_i) \phi} \quad (11)$$

Aus Gleichung (11) folgt

$$p(S_i) = p(S_2)^{i/2} \phi^{(i/2 - 1)} / K_i \quad (12)$$

und daraus

$$p = \sum_{i=2}^g p(S_2)^{i/2} \phi^{(i/2 - 1)} / K_i \quad (13)$$

mit $K_2 = 1$

Der Beitrag S_i der Einzelspezies i zur Dichte ρ wird gegeben durch

$$S_i = p(S_i) M_i / z R T \quad (14)$$

Dabei ist das Molekulargewicht M_i gegeben durch

$$M_i = 32,064 i \quad (\text{g/Mol}) \quad (15)$$

Die Gesamtdichte des Dampfes wird durch die Summe der Einzelbeiträge gegeben:

$$\rho = \sum_{i=2}^g S_i \quad (15)$$

Es wurde zur Rechnung das von Rau erstellte Computerprogramm benutzt. Dabei werden die Partialdrucke so berechnet, daß bei vorgegebenem Druck und vorgegebener Temperatur die Gleichungen (12) und (13) möglichst gut erfüllt sind. Die Dichte wird dann aus den Partialdrucken entsprechend Gleichung (14) berechnet. (Einzelheiten siehe (40))

Die so berechneten Dichten sind zusammen mit den gemessenen Dichten in Abb. 18 dargestellt. Der Verlauf der berechneten und gemessenen Isobaren ist selbst bis 1000 bar sehr ähnlich. Weiterhin sieht man, daß selbst bei Überkritischen Temperaturen und Drucken die Dichten relativ gut mit dem beschriebenen Verfahren wiedergegeben werden. Die maximale Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Dichten bei 1000 bar und flüssigkeitsähnlichen Dichten beträgt etwa 15%. Im Bereich niedriger Dichte ist die Übereinstimmung wesentlich besser. Für die Flüssigkeit bei niedrigen Temperaturen ist diese Methode wegen der Beschränkung auf die Polymerisationsgrade $i = 2$ bis 8 und der Annahme der Additivität der Partialvolumina sicher nicht anwendbar.

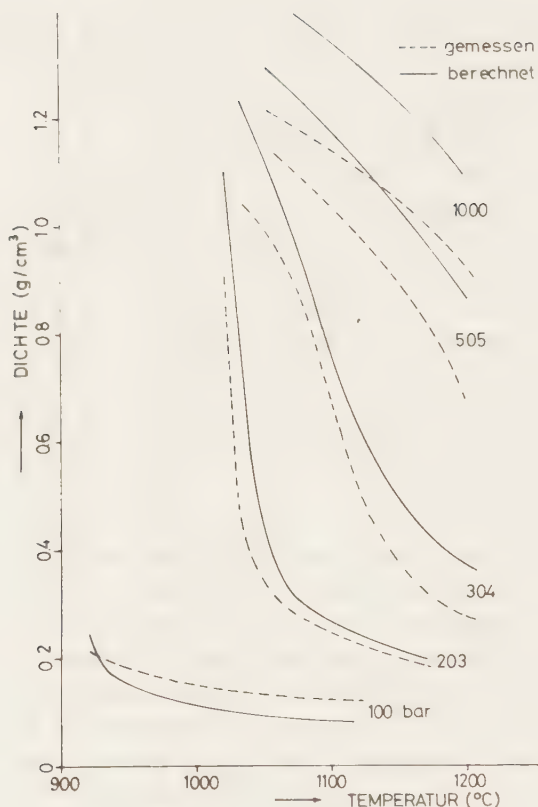


Abb. 18

Die Rechnung liefert auch die Partialdrücke der einzelnen Spezies als Funktion von Druck und Temperatur. Die Abb. 19 zeigt die Temperaturabhängigkeit der damit berechneten Molenbrüche der Schwefelspezies von S_2 bis S_8 für 203 und 1000 bar. Besonders deutlich ist die zu erwartende und zu hohen Temperaturen ansteigende Konzentration des sehr stabilen S_2 - Moleküls. Alle anderen Schwefelspezies liegen bei Temperaturen über 1000°C in weit geringerer Konzentration vor und zeigen bis auf S_3 und S_4 eine sehr starke Konzentrationsabnahme mit steigender Temperatur.

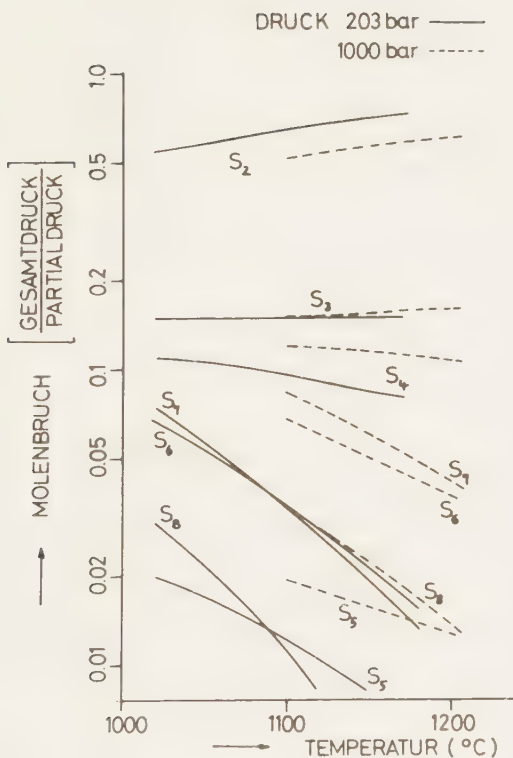


Abb. 19

Der hohe Anteil von S₃ und S₄ - Molekülen und die in Abb. 19 dargestellte Temperatur- und Druckabhängigkeit der Konzentration dieser Spezies ist in Übereinstimmung mit neueren spektroskopischen Untersuchungen (42).

Aus der Abb. 19 läßt sich weiterhin ableiten, daß steigender Druck, d.h. steigende Dichte, bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur keinen sehr großen Einfluß auf die Zusammensetzung des Schwefels hat.

Als weiteres Ergebnis erhält man aus der Rechnung einen Eindruck über die mittlere Atomzahl pro Molekül. Diese ist für verschiedene überkritische Temperaturen als Funktion des Drucks in Abb. 20 dargestellt.

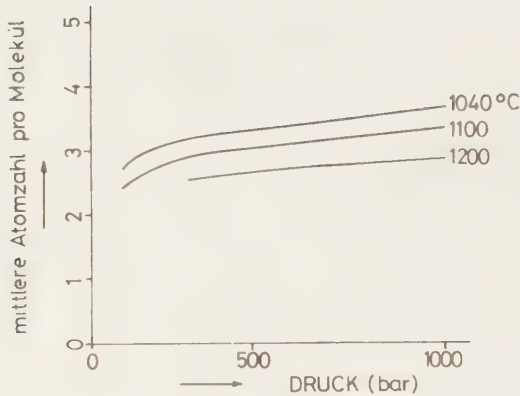


Abb. 20

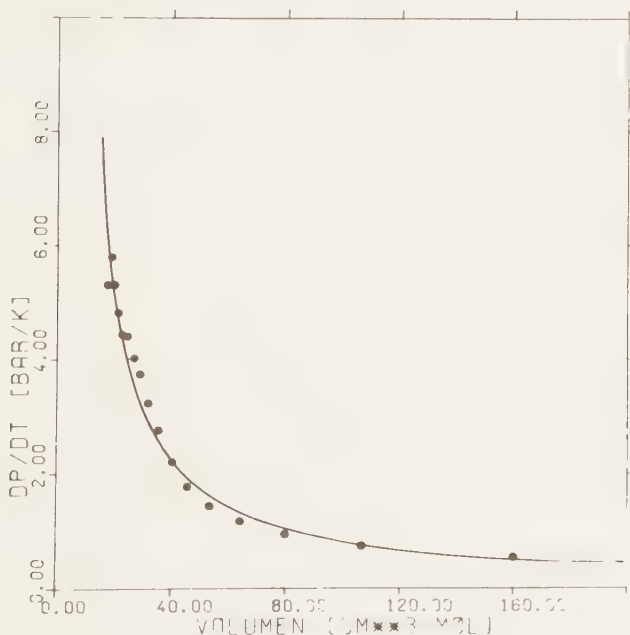
Man sieht, daß sich in der Nähe des kritischen Punktes ein Wert ergibt, der einer mittleren Atomzahl von 2 bis 3 pro Molekül entspricht. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem aus dem kritischen Realfaktor abgeschätzten. Diese Übereinstimmung ist zu erwarten, da bei beiden Abschätzungen das "Theorem der übereinstimmenden Zustände" mit $z_k \approx 0,27$ für molekulare Systeme benutzt wurde.

Zur Beschreibung des p-V-T - Verhaltens fluider Stoffe über einen weiten Zustandsbereich mit einer der in dieser Arbeit erreichten Meßgenauigkeit entsprechenden Genauigkeit ist es nicht sinnvoll, eine Zustandsgleichung mit einer großen Zahl von anpaßbaren Parametern zu verwenden. Es ist viel sinnvoller, zur Darstellung der Dichten als Funktion von Druck und Temperatur die unterschiedlichen graphischen Darstellungen (Isobaren, Isothermen, Isochoren) zu untersuchen.

Wie aus Abb. 9 ersichtlich, sind alle Isochoren des Schwefels im Rahmen der Meßgenauigkeit und im untersuchten Zustandsbereich Geraden. D.h., daß die Temperatur als Funktion des Druckes durch folgende Gleichung beschrieben werden kann:

$$p = \rho_v T + p_i \quad (16)$$

In dieser Gleichung ist $\gamma_v = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ die Steigung der Isochoren, meist Spannungskoeffizient genannt. Die Größe p_i ist der Schnittpunkt der Isochoren mit der Druckachse bei $T = 0$. Sie hat die Dimension eines Druckes und wird in der Literatur als Binnendruck bezeichnet. Der Spannungskoeffizient und Binnendruck hängen im untersuchten Gebiet nur vom Volumen ab. Sie sind in den folgenden Abbildungen (21) und (22) als Funktion des Molvolumens dargestellt.



Schwefel
Spannungskoeffizient

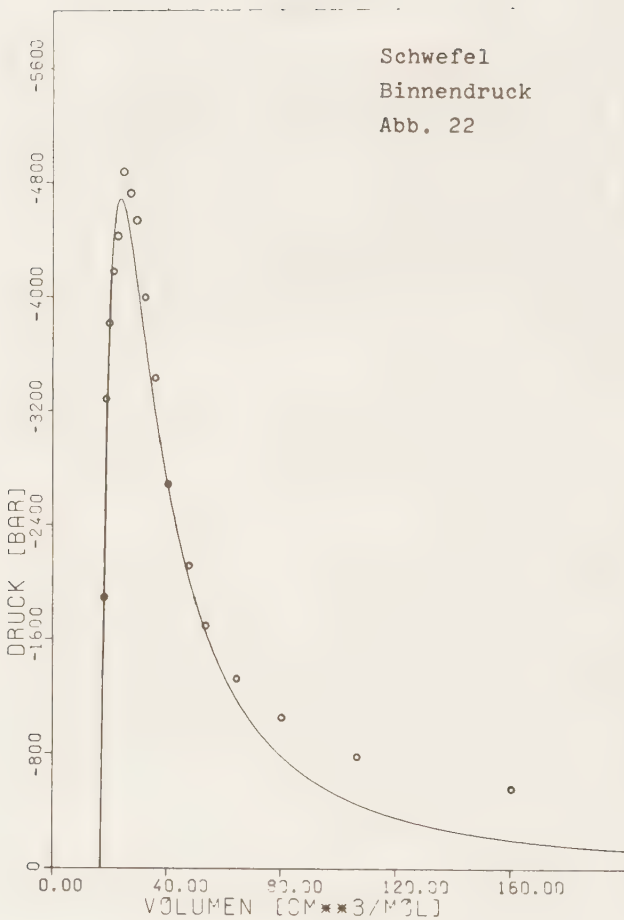
Abb. 21

Der Druck ist die Ableitung der freien Energie $F = U - TS$ (U = innere Energie, S = Entropie) nach dem Volumen bei konstanter Temperatur.

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad (17)$$

Aus einem Vergleich von Gleichung (16) und (17) folgt

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = p_i \quad (18)$$



und unter Verwendung der Maxwell'schen Beziehung

$$-\frac{\partial F}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial F}{\partial T \partial V} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (19)$$

Zur Beschreibung des gesamten p-V-T - Verhaltens des fluiden Schwefels genügt es, den experimentellen Verlauf von $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ und p_i als Funktion des Volumens in Form von Gleichungen zu erfassen.

Wie schon oben erwähnt, sollen die Funktionen einfach sein, d.h. möglichst wenige und nach Möglichkeit physikalisch sinnvolle Parameter enthalten. Von den bekanntesten Zustandsgleichungen beschreibt die van der Waals-Gleichung die Volumenabhängigkeit von $\mathcal{F}_V$ besonders einfach mit nur einer Konstanten:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - V_k} \quad (20)$$

mit R = Gaskonstante

V_k Kovolumen

V Molvolumen

Die in Abb. 21 eingezeichnete Kurve gilt für $V_k = 3,419$. Sie gibt den experimentellen Verlauf relativ gut wieder. Für die Volumenabhängigkeit des inneren Drucks $\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T$ wurde von Hildebrandt (51) ein bei vielen Substanzen getesteter Ausdruck angegeben:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T = -\frac{a}{V^2} + \frac{c}{V^n} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (21)$$

Da $n \gg 2$ ist, geht dieser Ausdruck für große Volumina in den aus der van der Waals Gleichung bekannten Ausdruck für den Binnendruck über:

$$p_i = \frac{a}{V^2} \quad (22)$$

Die in Abb. 22 eingezeichnete Kurve wurde mit folgenden Konstanten nach Gleichung (21) berechnet.

$$\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T = \frac{5,23 \cdot 10^6}{V^2} \left[1 - \left(\frac{16,9}{V}\right)^{2,1}\right]$$

Da der Binnendruck $\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T$ am absoluten Nullpunkt Null wird, sollte die Konstante 16,9 ungefähr dem Molvolumen am absoluten Nullpunkt entsprechen, während die Konstante $5,23 \cdot 10^6$ mit dem a der van der Waals Gleichung gleichgesetzt werden kann.

Für einen Vergleich der Konstante 16,9 mit dem Molvolumen des Schwefels am absoluten Nullpunkt wurden in Tabelle 12 röntgenographisch bestimmte Dichten definierter Schwefelringe bei tiefen Temperaturen zusammengestellt. Man sieht daß der aus dem Binnendruck ermittelte Wert von 16,9 relativ dicht bei den in Tabelle 12 aufgeführten Werten liegt.

	Dichte (g/cm ³)	Volumen (cm ³ /Mol)	
S ₆	2,21	14,51	(52)
S ₇	2,182	14,69	(47)
α - S ₈	2,067	15,51	(52)
β - S ₈	2,021	15,87	(52)
S ₁₀	2,103	15,25	(48)
S ₁₂	2,044	15,69	(52)
α - S ₁₈	2,089	15,35	(52)
β - S ₁₈	1,86	17,24	(52)
S ₂₀	2,022	15,86	(52)
aus P _i	1,89	16,9	

Schwefelringe im festen Zustand

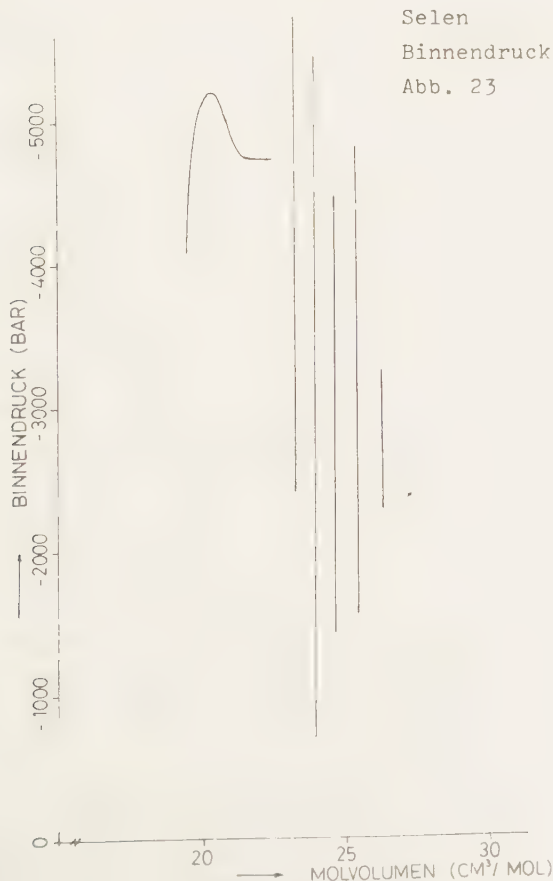
Tabelle 12

7.3. Selen

Wie schon in der Einleitung erwähnt, gibt es zwischen Schwefel und Selen viele Ähnlichkeiten. Es bilden sowohl Schwefel als auch Selen stabile kovalente Bindungen zu je zwei Nachbaratomen. Diese Zweierkoordination, die beim Selen durch Strukturuntersuchungen bestätigt ist (64,66), führt zur Bildung von Ringmolekülen oder langen Polymerketten. Während im Schwefel letztere sich erst in der Schmelze bilden, stellen sie im Selen ein wesentliches Strukturelement des Festkörpers dar und bleiben auch beim Schmelzen erhalten. Auf Grund dieser qualitativen Ähnlichkeit in der Struktur der Schmelzen ergeben sich entsprechende Ähnlichkeiten in all den physikalischen und chemischen Eigenschaften, die stark durch die Struktur beeinflusst werden.

Für die p-V-T - Daten ist daher ebenfalls Ähnlichkeit zu erwarten, die man innerhalb des Meßbereichs für Selen bis zu Temperaturen von etwa 700°C und Atomvolumina bis etwa 22,5 cm³/Mol, bestätigt findet.

Hier verlaufen die Isochoren gerade (siehe Abb. 12), d.h. die Spannungskoeffizienten sind in diesem Bereich nur vom Volumen abhängig. Der daraus ableitbare Binnendruck (Abb. 23) ist größer als die entsprechenden Werte beim Schwefel, wo der Binnendruck teilweise nur halb so groß ist. Das deutet auf eine stärkere zwischenmolekulare Wechselwirkung im Selen im Vergleich zum Schwefel hin. Dies kann auch aus anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie z.B. aus der Größe der Verdampfungsenthalpie, der Geschwindigkeitskonstanten für die Polymerisationsreaktion (49) und evtl. auch aus der Größe der elektrischen Leitfähigkeit, abgeleitet werden.



Bei höheren Temperaturen und entsprechend größeren Atomvolumina zeigt sich bei den Isochoren ein deutlich anderes Verhalten: Die Isochoren zeigen einen Knick so, daß bei weiterer Temperatursteigerung der erforderliche Druck zum Aufrechterhalten der Dichte weniger stark ansteigt als vorher. In diesem Bereich, d.h. bei Dichten kleiner als $3,4 \text{ g/cm}^3$ oder Molvolumina größer als $23 \text{ cm}^3/\text{Mol}$, werden der Spannungskoeffizient (Abb. 24) und der daraus abgeleitete Binnendruck temperaturabhängig. In den Abbildungen 23 und 24 ist der temperaturabhängige Teil aus zeichnerischen Gründen durch Striche dargestellt, wobei die Endpunkte der Striche jeweils Grenzwerte darstellen.



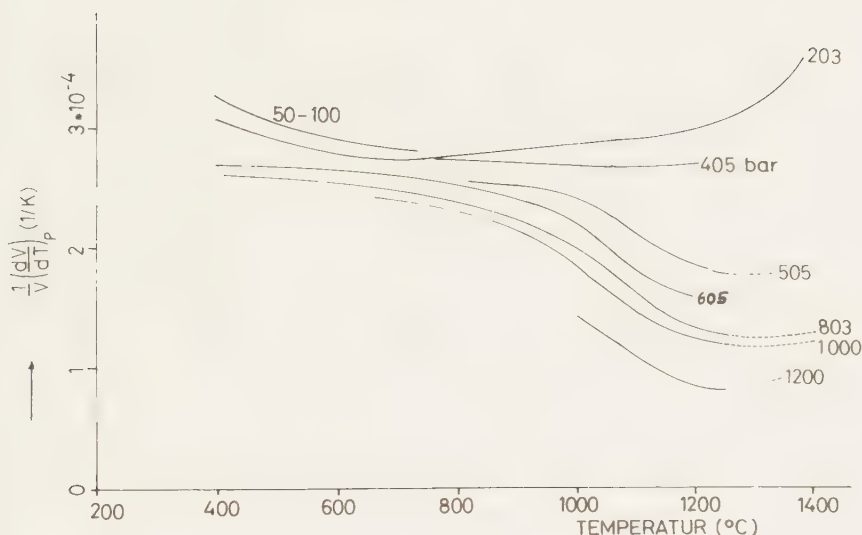
Selen

Spannungskoeffizient

Abb. 24

Im Abschnitt 5.2. war gezeigt worden, daß dieses Verhalten zu einer deutlichen Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten (Abb. 25) und zu einer Erhöhung der Kompressibilität (Abb. 26) führt.

Hinweise für eine mögliche Erklärung dieses Verhaltens können aus der Temperaturabhängigkeit der Dichten von flüssigen Se-Te - Mischungen als Funktion der Konzentration gewonnen werden (30). Je nach Selenkonzentration zeigen



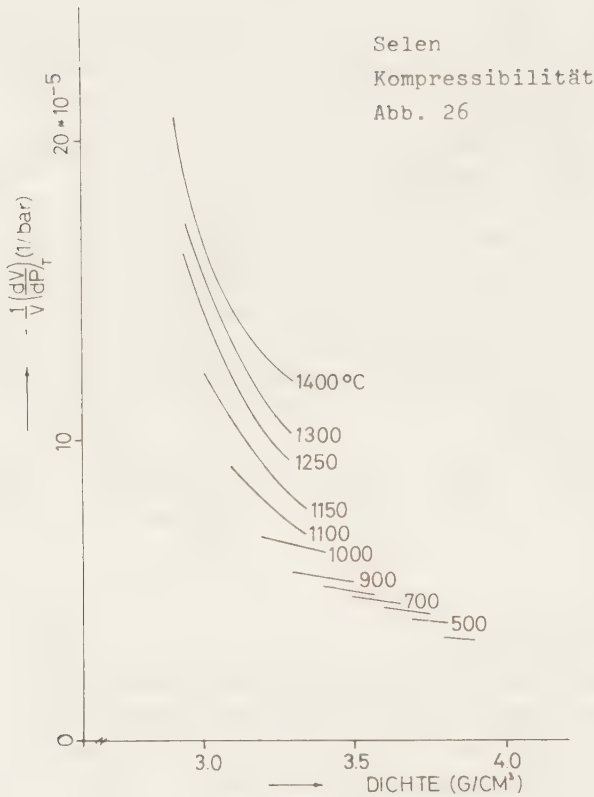
Selen

Ausdehnungskoeffizient

Abb. 25

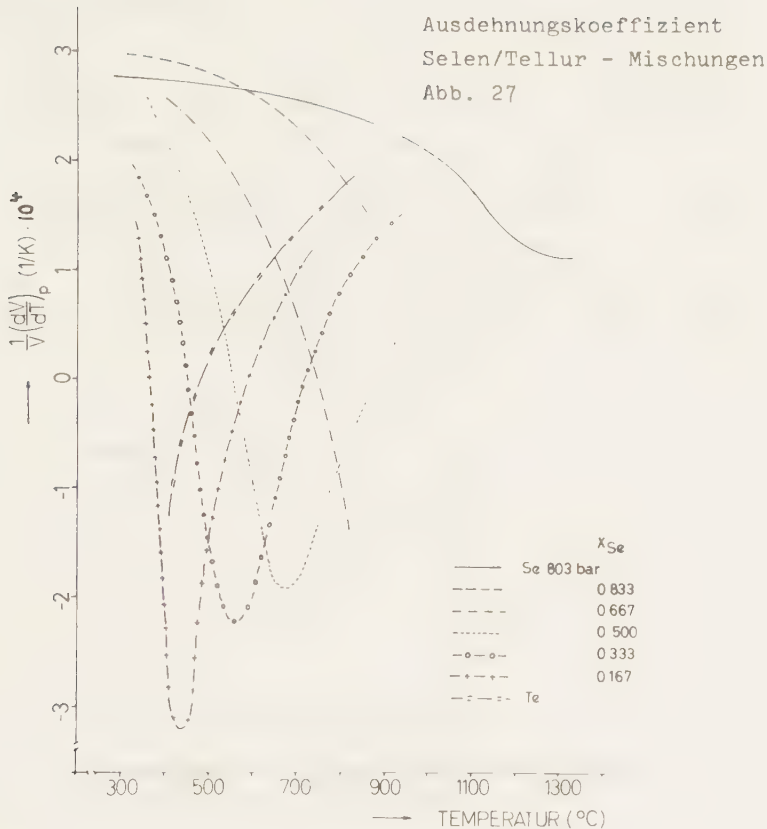
diese Mischungen jeweils in einem bestimmten Temperaturbereich ein deutliches Ansteigen der Dichte, was zu einem ausgeprägten Minimum des Ausdehnungskoeffizienten führt. Dieses Minimum würde bei reinem Tellur schon unterhalb des Schmelzpunktes bei 400 $^{\circ}C$ auftreten. Mit zunehmendem Selengehalt verschiebt es sich zu höheren Temperaturen (siehe Abb. 27). Dieses Verhalten ist wahrscheinlich durch einen Übergang von der mittleren Koordinationszahl zwei zu einer höheren mittleren Koordinationszahl, d.h. durch den Übergang zu einer dichteren

Packung der Atome in der Schmelze mit zunehmender Temperatur, verursacht. Das ist im Einklang mit Strukturuntersuchungen von Tourand (73,74), die zeigen, daß beim reinen Tellur das Schmelzen gekoppelt ist mit dem Übergang von der Koordinationszahl zwei im Kristall zur mittleren Koordinationszahl drei in der Schmelze. Durch Zugabe von Selen zu Tellur wird die für beide Elemente im Kristall typische Zweierkoordination, die durch die normale chemische Wertigkeit dieser Elemente bedingt ist, bis zu höheren Temperaturen stabilisiert.



Das ist konsistent mit Mößbauer-Daten (60), die zeigen, daß Se-Te - Bindungen fester sind als das Mittel aus Se-Se- und Te-Te - Bindungen, sowie mit Messungen der elektrischen Leitfähigkeit dieser Schmelzen (59). Diese zeigen jeweils bei der Temperatur des Minimums des Ausdehnungskoeffizienten mit Leitfähigkeitswerten von 100 bis 200 $(\Omega \text{ cm})^{-1}$ einen Übergang zu nichtaktivierter, d.h. metallähnlicher Leitfähigkeit.

Solche Übergänge treten bei kovalenten Halbleitern im allgemeinen dann auf, wenn die natürlichen Valenzen der Atome nicht mehr im Bereich der Nahordnung abgesättigt werden können, wie es etwa bei einer Erhöhung der mittleren Koordinationszahl auf Werte größer als zwei in Se oder Te der Fall ist.



Die in dieser Arbeit ermittelten Ausdehnungskoeffizienten des reinen Selen nehmen bei Drucken über 500 bar und Temperaturen über 1000°C deutlich ab und erreichen ihre kleinsten Werte je nach Druck bei Temperaturen zwischen 1250°C und 1400°C . In der Literatur berichtete Werte der elektrischen Leitfähigkeit des reinen Selen als Funktion von Druck und Temperatur (11) zeigen, daß Selen erst bei Temperaturen oberhalb 1300°C und Drucken größer als 600 bar Leitfähigkeitswerte erreicht, die größer als $100(\Omega\text{cm})^{-1}$ sind. Das annähernde Zusammentreffen der in dieser Arbeit beobachteten kleinsten Ausdehnungskoeffizienten mit den Druck- und Temperaturwerten für die Leitfähigkeitswerte von etwa $100(\Omega\text{cm})^{-1}$ deutet daher darauf

hin, daß die Abnahme der Ausdehnungskoeffizienten und damit das Abbiegen der Isochoren durch eine Zunahme der mittleren Koordinationszahl verursacht ist. Der Temperaturbereich, in dem diese Zunahme der Koordinationszahl im reinen Selen anzunehmen ist, beginnt jedoch erst bei Temperaturen oberhalb etwa $5/6$ der kritischen Temperatur des Selens. Deshalb ist der Effekt der Dichtezunahme durch die dichtere Packung der Atome durch die mit Annäherung an den kritischen Punkt allgemein zunehmende Expansion der Flüssigkeit überlagert. Das erklärt, warum das Minimum des Ausdehnungskoeffizienten beim reinen Selen flacher ist als in den Se-Te - Mischungen. (siehe Abb. 27)

Die Druck- und Temperaturabhängigkeit eines solchen Übergangs in der Koordinationszahl, der eine wesentliche Änderung der Struktur und damit der energetischen Verhältnisse in der Schmelze bedeutet, sollte sich im Prinzip ähnlich wie die Gleichgewichtskurve für einen Phasenübergang durch eine Umwandlungswärme und die zugehörige Volumenänderung beschreiben lassen. Eine entsprechende "Gleichgewichtskurve" ließe sich etwa durch die Temperaturen und Drucke festlegen, bei denen die Minima des Ausdehnungskoeffizienten auftreten. Eine derartige Festlegung erscheint jedoch verhältnismäßig willkürlich, sodaß die formal aus einer solchen "Gleichgewichtskurve" ermittelten Umwandlungswärmen und Umwandlungsvolumina kaum die tatsächliche Änderung der energetischen Verhältnisse in der Schmelze wiedergeben. Um direkte Informationen über die Energetik eines solchen Übergangs in der Koordinationszahl, wie er sich in den p-V-T - Daten des Selens andeutet, zu erhalten, wären Messungen der spezifischen Wärme in diesem Zustandsgebiet erforderlich.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 P.A.Egelstaff, An Introduction to the Liquid State,
Academic Press, London, N.Y. 1967
- 2 S.E. Babb, J. chem. Phys. 37, 922 (1962)
- 3 J.S. Rowlinson, Liquids and Liquid Mixtures
Butterworth, London 1969
- 4 L.P. Kardanoff, Rev. Mod. Phys. 39, 395 (1967)
- 5 H.P. Pfeiffer, Dissertation, Universität Marburg 1977
- 6 M. Kac, G.E. Uhlenbeck, P.C. Hemmer
J. Math. Phys. 4, 216 (1963)
- 7 G.C. Vezolli, R.J. Zeto
Inorg. Chem. 9, 2478 (1970)
- 8 R.B. Bacon, R. Fanelli, J. Am. Chem. Soc. 65, 639 (1943)
- 9 G. Gee, Trans. Faraday Soc. 48, 515 (1957)
- 10 E.H. Baker, Inst. Mining Met., Trans. Sect. C 1971,
80, C 93 - 97
- 11 H.Hoshino, R.W. Schmutzler, F. Hensel
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 27 (1976)
- 12 A. Eisenberg, A.V. Tobolsky
J. Polymer Sci. 16, 19 (1960)
- 13 A. Eisenberg, A.V. Tobolsky
J. Am. Chem. Soc. 81, 780 (1959)
- 14 Stahlschlüssel, Verlag Stahlschlüssel Wegst KG
- 15 J.P. Hansen, J.R. McDonald, Theory of Simple Liquids
Academic Press, London 1976
- 16 M. Fischer, H. Krebs, Glastechn. Ber. 47, 42 (1974)
- 17 Glazov, Liquid Semiconductors, Plenum Press 1969
- 18 H. Gobrecht, F. Mahdjuri, D. Gawlik
J. Phys. C: Solid State Phys. 4, 2247 (1971)
- 19 W.A. Alekseev, W.G. Ovčarenko, Ju.F. Ryžkov,
A.P. Senčenkov, ŽETF 12, 306 (1970)

- 20 A. Kempf, Diplomarbeit, Universität Marburg 1977
- 21 M. Gomez, L. Martin-Garin, H. Ebert, P. Bedon, P. Desré
Z. Metallkunde 67, 131 (1976)
- 22 D.R. Postill, R.G. Ross, N.E. Cusack
Adv. Phys. 16, 493 (1967)
- 23 H. Gobrecht, D. Gawlik, F. Mahdjuri
Phys. kondens. Materie 13, 156 (1971)
- 24 A.W. Menzies, W.A. West, J. phys. Chem. 33, 1880 (1929)
- 25 R.W. Schmutzler, private Mitteilung
- 26 H. Rau, Rev. Sci. Inst. 43, 831 (1972)
- 27 B. Meyer, Elemental Sulfur, Interscience Publishers,
John Wiley & Sons, N.Y. 1965, Kapitel VII
- 28 F. Fehér, E. Hellwig,
Z. Anorg. Allg. Chem., 294, 63 (1958)
- 29 H. Rau, J. Chem. Thermodyn. 5, 291 (1973)
- 30 H. Thurn, J. Ruska
J. Non-Cryst. Solids 22, 331 (1976)
- 31 V.M. Glazov, L.A. Nisel'son,
Isv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 4(11), 1849 (1968)
- 32 A.N. Campell, Epstein, J. Am. Chem. Soc. 64, 2679 (1942)
- 33 Preuner, Brockmüller, Z. Phys. Chem. 81, 129 (1913)
- 34 Dobinski, Weselowski,
Bull. Intern. Acad. Polan., 1-2A, 446 (1936)
- 35 Astachov, Penin, Dobkina, ŽOCh 2, 378 (1947)
- 36 D.R. Postill, R.G. Ross, N.E. Cusack
Phil. Mag. 18, 519 (1968)
- 37 M. Brouha, A.G. Rijnbeek
Philips techn. Rundschau 36, 261 (1977)
- 38 H.V. Wartenberg, Z. Anorg. Allg. Ch. 286, 243 (1956)
297, 226 (1958)
- 39 G. Weser, Diplomarbeit, Universität Marburg 1975

- 40 H. Rau, T.R.N. Kutty, J.R.F. Guedes de Carvalho
J. chem. Thermodyn. 5, 833 (1973)
- 41 G. Kortüm, Einführung in die chemische Thermodynamik,
Verlag Vandenboeck und Ruprecht, Göttingen 1963
- 42 G. Weser, F. Hensel, W. Warren
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, (1978)
- 43 A.A. Kudryatsev, G.P. Ustyugov
Tr. Mosk. Khim-Tekhnol. Inst. No 38, 42 (1962)
- 44 E.H. Baker, J. Chem. Soc. (A), 1089 (1968)
- 45 P. Heller, Critical Phenomena, NBS Misc. Publ. No 273
Eds. M.S. Green and J.V. Sengers (Washington NBS)
- 46 J.A. Poulis, C.H. Massen in Elemental Sulfur
Kapitel VI, siehe (27)
- 47 R. Steudel, R. Reinhardt, F. Schuster
Angew. Chem. 89, 756 (1977)
- 48 R. Reinhardt, R. Steudel, F. Schuster
Angew. Chem. 90, 55 (1978)
- 49 D.C. Koningsberger, Dissertation,
Universität Eindhoven 1971
- 50 D. Detry, J. Drowart, P. Goldfinger, H. Keller,
H. Rickert, Z. Phys. Chem. N.F. 55, 314 (1967)
- 51 Hildebrand, Scott, Solubility of Nonelectrolytes
- 52 A. Kutoglu, private Mitteilung
- 53 Semylen, Trans. Faraday Soc. 63, 2342 (1967)
64, 1396 (1968)
- 54 G. Schönherr, Dissertation Universität Marburg 1978
- 55 O.A. Hougen, K.M. Watson, R.A. Ragatz
Chemical Process Principles, part II
John Wiley & Sons, N.Y. , London 1966
- 56 J. Berkowitz, C.Lifshitz, J. chem. Phys. 48, 4346 (1968)
- 57 M. Cutler, Liquid Semiconductors,
Academic Press, New York 1977

- 58 H. Endo, H. Hoshino, R.W. Schmutzler, F. Hensel
Liquid Metals, Inst. Phys. Conf. Ser. No 30, 412 (1977)
- 59 J. C. Perron, Adv. Phys. 16, 657 (1967)
- 60 P. Boolchaud, P. Suranyi, Pys. Rev. B7, 57 (1973)
- 61 M. Schmidt, Angew. Ch. 85, 474 (1973)
- 62 F.A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie,
Verlag Chemie, Weinheim 1970
- 63 H. Rau, J. chem. Thermodyn. 6, 525 (1974)
- 64 K. Suzuki, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 689 (1976)
- 65 Y. Waseda, K. Yokoyama, K. Suzuki
Phys. cond. Matter 18, 293 (1974)
- 66 G. Tourand, J. de Physique 34, 937 (1973)
- 67 Busch, Vogt, Helv. physic. Acta 30, 224 (1957)
- 68 G. Gee, Chem. Soc. Spec. Publ., 15 (1961)
- 69 C.H. Massen, A.G.L.M. Weijts, J.A. Poullis
Trans. Faraday Soc. 60, 317 (1964)
- 70 D.C. Koningsberger, J.H.M.C. van Wolput, P.C.U. Rieter
Chem. Phys. Lett. 8, 145 (1971)
- 71 J. F. Railland, J. C. Perron
Rev. de Phys. Appl. 11, 263 (1976)
- 72 A.A. Andreev, T. Turgunov, V.A. Alekseev
Fiz. Tverd. Tela 16, 12, 3360 (1974)
- 73 G. Tourand, B. Cabane, M. Breuil
J. non-cryst. Solids, (1971)
- 74 B. Cabane, J. Friedel
J. de physique 32, 73 (1971)

Verzeichnis der Lieferfirmen

H 1	Quarz, Suprasil Quarzschmelze GmbH, Hanau
H 2	Korund, Al 23, Al 21 Friedrichsfeld GmbH, Frankfurt
H 3	Molybdän-Draht, HT Metallwerk Plansee, Reutte, Österreich
H 4	Molybdän-Rundmaterial Metallwerk Plansee
H 5	Pyrophyllit Rosenthal, Weiden
H 6	Thermostix Klebchemie GmbH, Weingarten
H 7	Chromel-Alumel Heraeus, Hanau
H 8	EL 18 Heraeus, Hanau
H 9	Membranbalg, Elasteflex H. Skodock, Hannover
H10	Sigri Elektrographit GmbH Meitingen
H11	Graphitband F. Burgmann, Dichtungswerk, Wolfratshausen
H12	Remanit 1.4122 DEW, Krefeld
H13	Schrauben 16x100, DIN 912 Infra-Holo-Krome GmbH, Großgerau
H14	Argon 4.7 Messer Griesheim GmbH, Frankfurt
H15	HIP - Kapillaren und Zubehör High Pressure Equipment, Inc., Erie USA
H16	Nova - Hochdruckrohr und Zubehör Nova - Swiss, Effretikon, Schweiz
H17	Weggeber Spindler & Hoyer, Göttingen
H18	Novotext, Hartgewebe Ferrozellges., Augsburg

H19	Nullvoltmeter Hewlett - Packard, Stuttgart
H20	Frequenzgenerator Krohn & Hite, Cambridge, Mass. USA
H21	Quarzpulver, P 0,04 - 0,15 Valentin Busch KG, Schnaittenbach
H22	Druckwaage Barnet Instr. Ltd., Barnet, Herts., GB
H23	Manometer Heise, Newtown, Conn., USA
H24	Selen 99,999 % AEG, Deutschland

An dieser Stelle möchte ich mich zuerst bei meiner Familie und meinen Freunden für ihre Unterstützung bedanken.

Insbesondere danke ich Herrn Prof. Dr. F. Hensel für die Themenstellung und für das fördernde Interesse bei der Durchführung dieser Arbeit und für die Bereitschaft bei allen Problemen mit Rat und Diskussion zu helfen.

Herrn Dr. R.W. Schmutzler danke ich für zahlreiche fruchtbare Diskussionen und wertvolle Anregungen.

Für die bereitwillige Unterstützung bei Problemen der elektronischen Datenverarbeitung danke ich meinem Kollegen Götz Schönherr, sowie Herrn Jürgen Kreile. Für das zur Verfügung gestellte Rechenprogramm danke ich Herrn Dr. Hans Rau.

Weiterhin danke ich meinem Kollegen Gerold Weser für die zur Verfügung gestellten Substanzmengen gereinigten Schwefels.

Für die handwerkliche Ausführung und die immer bereitwillige Hilfe bei technischen Problemen danke ich den Mitarbeitern der Werkstätten. Besonders erwähnen möchte ich den Meister der feinmechanischen Werkstatt, Herrn Schußler, den Glasbläsermeister Herrn Popan und den Elektromeister Herrn Schrauf. Ohne die handwerklichen Fertigkeiten dieser Meister und ihrer Mitarbeiter wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Lebenslauf

Name	Robert Fischer
Geburtstag und Geburtsort	27. Juli 1947 in Schweinfurt/Main
Eltern	Georg Fischer, selbstständiger KFZ-Meister und seine Ehefrau Hertha Fischer, geb. Schaap, Buchhalterin
Ausbildungsgang	1953 - 1958 Besuch der Gemeinschafts- schule in Schweinfurt 1958 - 1966 Besuch des Alexander-von- Humboldt-Gymnasiums in Schweinfurt 1964 Abschluß der mittleren Reife 1966 - 1969 Lehre als Chemielaborant bei der Firma Fichtel & Sachs in Schwein- furt, Lehrabschlußprüfung vor der Industrie- und Handelskammer 1969 1969 - 1972 Besuch der Fachhochschule Aachen - Jülich, Abt. Jülich 1971 Erstellung der Ingenieursarbeit bei der Firma Agfa-Gevaert AG in Leverkusen 1972 Abschluß als chem. Ing.(grad) 1972 - 1975 Chemiestudium an der Philipps- Universität in Marburg, nach der Diplom- prüfung im Oktober 1974 Beginn der Diplom- arbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. F. Hensel, Abschluß als Dipl. chem. 1975 Seit Juli 1975 beschäftigt als wissen- schaftlicher Mitarbeiter im gleichen Arbeitskreis.

